

Fluoreszierende Thionaphthen-sowie Furan-Verbindungen und Versuche zur Herstellung von chemilumineszierenden Verbindungen

von

Klaus Steiner
aus Hermsdorf/Schlesien

1965 # 125



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Fluoreszierende Thionaphthen- sowie Furan-Verbindungen
und Versuche zur Herstellung von chemilumineszierenden
Verbindungen

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Klaus Steiner

aus

Hermisdorf / Schlesien

1965

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg.



Tag der mündlichen Prüfung: 21. Juli 1965

Dekan : Universitätsprofessor Dr. Th. E r n s t

Berichterstatter : Universitätsprofessor Dr. O. D a n n

Berichterstatter : Universitätsprofessor Dr. G. H e s s e

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1962 bis März 1965 im Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. D a n n, danke ich sehr herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit, sein stets förderndes Interesse an ihrem Fortgang und für viele wertvolle Ratschläge bei ihrer Durchführung.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

Zusammenfassung	1
-----------------------	---

Theoretischer Teil

A) Fluoreszierende Verbindungen	
a) Verbindungen mit direkt verknüpften aromatischen Ringen	2
b) Verbindungen mit über Äthylenbrücken verknüpften aromatischen Ringen	4
B) Chemilumineszierende Verbindungen	7
1) Thiocarbonsäuren	10
2) Thiazoline	10
3) Offene Hydrazide	11
4) Cyclische Hydrazide	12
5) Über die Konstitution des 4-Amino-phthalhydrazids	14
6) Andere chemilumineszierende Gruppierungen	16
C) Fluoreszenzmessungen	22

Experimenteller Teil

Teil A : Fluoreszierende Verbindungen

a) <u>Verbindungen mit direkt verknüpften aromatischen Ringen</u>	
3.6-Di-[furyl-(2)]-pyrazin (I)	29
1.4-Bis-[5'-methyl-1', 3', 4'-oxdiazolyl-(2'')]-benzol (II)	31
2-Methyl-5-phenyl-furan	32
2.5-Di-[furyl-(2)]-1.3.4-oxdiazol	34
2-Phenyl-2.3-dihydro-thionaphthen-1.1-dioxid (III)	35
2-Phenyl-3-brom-2.3-dihydro-thionaphthen-1.1-dioxid (IV)..	36
Umwandlung von IV in 2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxid	37

2-(4'-Nitro-phenyl)-thionaphthen-2, 3-dihydro-1, 1-dioxid (V)	37
---	----

Umwandlungsprodukte der Methylgruppe in 2-(4'-Methyl-phenyl)-thionaphthen und dessen 1, 1-Dioxid

2-(4'-Formyl-phenyl)-thionaphthen (VIb)	38
Oxim des 2-(4'-Formyl-phenyl)-thionaphthen (VIc)	39
2-(4'-Cyano-phenyl)-thionaphthen (VIId)	39
2-(4'-Brommethyl-phenyl)-thionaphthen-1, 1-dioxid (VIIa)	40
2-(4'-Formyl-phenyl)-thionaphthen-1, 1-dioxid (VIIb)	40
Oxim des 2-(4'-Formyl-phenyl)-thionaphthen-1, 1-dioxid (VIIc)	40
2-(4'-Cyano-phenyl)-thionaphthen-1, 1-dioxid (VIId)	41
Umsetzung von VIId mit Cysteamin	42
2-(4'-Cyano-phenyl)-2, 3-dihydro-thionaphthen-1, 1-dioxid (XI)	43
2-(4'-Carboxy-phenyl)-thionaphthen (VIe)	44
2-(4'-Methoxycarbonyl-phenyl)-thionaphthen (VIf)	45
2-(4'-Chlorformyl-phenyl)-thionaphthen (VIg)	45
2-(4'-Carboxy-phenyl)-thionaphthen-1, 1-dioxid (VIIe)	46
2-(4'-Methoxycarbonyl-phenyl)-thionaphthen-1, 1-dioxid (VIIf)	47
Umsetzung von VIIf mit Hydrazin (VIIk)	47
2-(4'-Chlorformyl-phenyl)-thionaphthen-1, 1-dioxid (VIIg)...	49
Versuche zur Photodimerisation von VIIg	49
Hydrierung von VIIg	50
2-(4'-Carbamoyl-phenyl)-thionaphthen-1, 1-dioxid (VIIi)	50
4- [Thionaphthenyl-(2')] -benzoesäurehydrazid (VIh)	51
N-Isopropyliden-N'- [4-(thionaphthenyl-(2')-1', 1'-dioxid)-benzoesäure]-hydrazid (VIIk)	51
N- [4-(Thionaphthenyl-(2')-benzoesäure)-N'- [4-(thionaphthenyl-(2')-1', 1'-dioxid)-benzoesäure]-hydrazid (VIII)	52
6-Nitro-2-(4'-cyano-phenyl)-thionaphthen-1, 1-dioxid (IX)...	53
6-Amino-2-(4'-cyano-phenyl)-thionaphthen-1, 1-dioxid (X)...	54
Umsetzung von 2-Phenyl-thionaphthen-1, 1-dioxid mit Hydrazin	54

Umwandlung der beiden Methyl-Gruppen in 2-(3', 4'-Di-methyl-phenyl)-thionaphthen

2-(3'-Methyl-4'-dibrommethyl-phenyl)-thionaphthen (XII)	
und 2-(3'-Brommethyl-4'-dibrommethyl-phenyl)-thionaphthen (XIII)	55
2-(3'-Methyl-4'-formyl-phenyl)-thionaphthen (XIV)	57
Versuche zur Darstellung von 2-(3', 4'-Dicarboxy-phenyl)-thionaphthen	59
2-(3'-Methyl-4'-carboxy-phenyl)-thionaphthen-1, 1-dioxid (XV)	59
3, 4-Dibrom-acetophenon	61
ω -Brom-3, 4-dibrom-acetophenon	62
2-(3', 4'-Dibrom-phenyl)-thionaphthen (XVI)	63

b) Verbindungen mit über Äthylenbrücken verknüpften aromatischen Ringen.

[Thionaphthenyl-(2)-methyl-1, 1-dioxid]-triphenyl-phosphoniumchlorid (XVII)	64
trans-1-[Thionaphthenyl-(2)-1, 1-dioxid]-2-phenyl-äthylen (XVIII)	64
trans-1-[Thionaphthenyl-(2)-1, 1-dioxid]-2-(3, 4-dimethoxy-phenyl)-äthylen (XIX)	65
trans-1-[Thionaphthenyl-(2)-1, 1-dioxid]-2-[furyl-(2)]-äthylen (XX)	66
trans-1-[Thionaphthenyl-(2)-1, 1-dioxid]-2-(4-dimethyl-amino-phenyl)-äthylen (XXI)	66
2-Formyl-thionaphthen	67
trans-1-[Thionaphthenyl-(2)-1, 1-dioxid]-2-[thionaphthenyl-(2)]-äthylen (XXII)	68
[Thionaphthenyl-(2)-methyl]-triphenyl-phosphonium-chlorid (XXIII)	69
trans-1-[Thionaphthenyl-(2)]-2-phenyl-äthylen (XXIV)	69
trans-1, 2-Di-[thionaphthenyl-(2)]-äthylen (XXV)	70

trans-1, 2-Bis-[thionaphthenyl-(2)-1, 1-dioxid]-äthylen (XXVI)	71
Versuche zur Photopolimerisation von Acrylnitril	71
Versuche zur Änderung der UV-Absorption einiger über Äthylenbrücken verknüpfter aromatischer Verbindungen	75
trans-1-[4-(Thionaphthenyl-(2')-1'. 1'-dioxid)-phenyl]-2- (4-dimethylamino-phenyl)-äthylen(XXVII)	75
trans-1, 2-Di-[furyl-(2)]-äthylen	76

Teil B. Chemilumineszierende Verbindungen

Benzol-tricarbonsäure-(1, 2, 4)-1, 2-anhydrid, Anhydro- trimellitsäure	78
Umsetzungsprodukt mit Hydrazin	78
4-Chlorformyl-phthalsäureanhydrid	80

1) Über die Konstitution des 4-Amino-phthalhydrazids.

5-Amino-1, 4-dioxo-1, 2, 3, 4-tetrahydrophthalazin, 3-Amino-phthalhydrazid (Luminol)	81
Umsetzung von Luminol mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd	82
4-Amino-phthalhydrazid	83
Rückspaltung von 4-Amino-phthalhydrazid	85
3-Acetylamino-phthalsäureanhydrid	86
Naphthalin-dicarbonsäure-(2, 3)-anhydrid	86
5-Nitro-naphthalin-dicarbonsäure-(2, 3)-anhydrid	87
6-Amino-1, 4-dioxo-1, 2, 3, 4-tetrahydro-benzo [g] phthalazin ..	88
Umsetzung von 1, 4, 5, 6-Tetrahydro-pyrazin-dicarbonsäure- (2, 3)-imid mit Hydrazin	89

2) Thiocarbonsäuren.

Thiophthalsäureanhydrid	89
Versuche zur Darstellung von 3-Amino-thiophthalsäure- anhydrid	90

Thioessigsäure-O-methylester	91
Versuche zur Bildung von 4-[Thionaphthenyl-(2')-1', 1'- dioxid]-thiobenzoessäure-O-äthylester	92
3) <u>Cyclische Hydrazide.</u>	
5, 7-Diphenyl-1, 4-dioxo-1, 2, 3, 4-tetrahydro-furo [3, 4-d] pyridazin	93
2, 5-Bis- (4'-nitro-phenyl)-furan-dicarbonsäure-(3, 4)- anhydrid (XXVIII)	94
Oxydativer Abbau von XXVIII	95
Umsetzung von XXVIII mit Hydrazin	96
Hydrierung von XXVIII	97
4) <u>Thiazoline.</u>	
L- [6-Methoxy-benzothiazolyl-(2)]- Δ^2 -thiazolin-(2)-carbon- säure-(4)-methylester (XXIX)	99
[6-Methoxy-benzothiazolyl-(2)]- Δ^2 -thiazolin-(2) (XXX)	100
Nacharbeitung der Synthese des Luciferins	101
5) <u>Lumineszenz-Versuche.</u>	
Biolumineszenz-Versuche mit D-Luciferin	102
Chemilumineszenz-Versuche	104
Literaturverzeichnis	111
Lebenslauf	117

Zusammenfassung

3. 6-Di-[furyl-(2)]-pyrazin wurde sowohl durch trockene Destillation als auch in Lösung dargestellt.

2-Phenyl-thionaphthen-1. 1-dioxid ließ sich zu 2-Phenyl-2. 3-dihydro-thionaphthen-1. 1-dioxid hydrieren.

Die Methylgruppe in 2-(4'-Methyl-phenyl)-thionaphthen und dessen 1. 1-Dioxid wurde in die Formyl-, die Cyano-, die Carboxy- und die Methoxycarbonyl-Gruppe überführt, welche mit Hydrazin umgesetzt wurde. In 2-(3'-4'-Dimethyl-phenyl)-thionaphthen konnte nur die Methylgruppe in 4'-Stellung in die Formyl- und Carboxy-Gruppe überführt werden.

Mit Hilfe der W i t t i g - Reaktion wurden Thionaphthen und dessen 1. 1-Dioxid mit aromatischen Ringen über eine Äthylenbrücke verknüpft.

2. 5-Diphenyl-furan-dicarbonsäure-(3. 4)-anhydrid, dessen beschriebenes cyclisches Hydrazid sich als chemilumineszierend herausstellte, wurde nitriert.

THEORETISCHER TEIL

Fluoreszierende Verbindungen.

Mit Flüssigkeitsszintillatoren kann radioaktive Strahlung in Lösungen bestimmt werden ¹⁾. Diese Lösungen enthalten kurzwellig fluoreszierende Primärszintillatoren, wie p-Terphenyl oder 2.5-Diphenyl-oxazol (POP), und langwellig fluoreszierende Sekundärszintillatoren, wie p-Phenylen-bis-[5-phenyl-oxazolyl-(2)] (POPOP), die auf das Empfindlichkeitsmaximum des verwandten Sekundärelektronenvervielfachers abgestimmt sind.

Wie D. G. Ott, F. N. Hayes, V. N. Kerr und R. W. Benz ²⁾ zeigen konnte, besitzen die durch radioaktive Anregung erhaltenen Szintillationsspektren unter gewissen Bedingungen die gleiche Form wie die durch UV-Anregung erhaltenen Fluoreszenzspektren. Da diese leichter meßbar sind, kann man eine Auswahl von solchen Substanzen treffen, die auf Grund ihres besonders guten Fluoreszenzvermögens bei passender Wellenlänge und leichter Löslichkeit Aussicht haben, sich als Flüssigkeitsszintillatoren zu eignen. Unter diesen Gesichtspunkten wurden, gestützt auf vorliegende Erfahrungen ^{3a, 3b, 3c, 3d, 3e)}, einige Substanzen dargestellt.

Dabei konnte an eine Beobachtung von H. Ulrich ⁴⁾ angeknüpft werden, der eine hellblaue, intensive Fluoreszenz beobachtete, als er 2-Aminoacetyl-furan-chlorhydrat ⁵⁾ in einem Reagenzglas trocken erhitzte und das Sublimat in Aceton auflöste. Als Ursache wurde 3.6-Di-[furyl-(2)]-pyrazin (I) erkannt, daß sowohl durch trockene Destillation als auch in Lösung analog eine Arbeit von S. Gabriel ⁶⁾ erhalten wurde. Als nächste Substanz wurde das 1.4-Bis-[5'-methyl-1'.3'.4'-oxdiazolyl-(2')]-benzol (II) aus Terephthalsäuredihydrazid ⁷⁾

in Analogie zu einer Patentschrift der CIBA A. G., Basel ⁸⁾, mit Natriumacetat und rauchender Schwefelsäure dargestellt, welches nach Abschluß der eigenen Versuche von J. Sauer, R. Huisgen und H. J. Sturm ⁹⁾ als Ergebnis der Reaktion von 1.4-Di-(5'-tetrazolyl)-benzol und Essigsäureanhydrid beschrieben wurde. Als recht kurzweilig fluoreszierende Verbindung interessierte weiterhin das 2-Methyl-5-phenyl-furan ¹⁰⁾ und als langweilig fluoreszierende Verbindung das 2.5-Di-[furyl-(2')]-1.3.4-oxdiazol (11a, 11b), welches leicht aus Dibrenzschleimsäurehydrazid ¹²⁾ mit anschließendem Ringschluß durch Thionylchlorid ¹³⁾ herstellbar war.

Weitere Versuche galten dem in Lösung intensiv blauviolett fluoreszierenden 2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxid ¹⁴⁾. Es läßt sich als ringgeschlossenes trans-Stilben betrachten, da der Thiophenring durch die Besetzung der freien Elektronenpaare des Schwefels mit Sauerstoff keinen aromatischen Charakter mehr hat. Daher ließ es sich leicht in Dimethylformamid mit Hilfe des Katalysators nach R. Kuhn und H. J. Haas ¹⁵⁾ zum 2-Phenyl-2.3-dihydro-thionaphthen-1.1-dioxid (III) hydrieren, dessen Struktur mit Hilfe des Kernresonanz-Spektrums bestätigt werden konnte: Das Signal des Protons H (2) ergab ein Triplett durch Kopplung mit den beiden in H (3) bei $\tau = 5,0$ das Signal der zwei Protonen H (3) ein Dublett bei $\tau = 6,3$. Zur Rückverwandlung von III wurde mit N-Brom-succinimid zunächst ein Bromatom eingeführt. Für die 3-Stellung des Broms in IV spricht die bevorzugte Reaktion des N-Brom-succinimids mit >CH_2 -Gruppen gegenüber >CH -Gruppen ¹⁶⁾ und das Kernresonanzspektrum ^{x1}. Darin mußten sich in jedem Falle zwei aliphatische Protonen entweder H (2) und H (3) oder H (3) und H (3) durch ein AB-Spektrum ausweisen ($\tau = 3,57$ und $\tau = 5,35$). Die große Verschiebung von $\tau = 5,00$ in III zu $\tau = 3,57$ in IV und der große Unterschied zwischen $\tau = 3,57$ und $\tau = 5,35$ in IV sprechen beide für das Vorhandensein von einem H (2) und einem H (3).

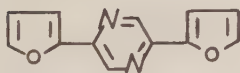
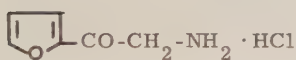
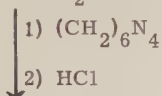
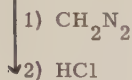
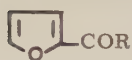
IV wurde mit Pyridin in 2-Phenylthionaphthen-1.1-dioxid überführt. III ließ sich mononitrieren, vermutlich zum 2-(4'-Nitrophenyl)-thionaphthen-2.3-dihydro-1.1-dioxid (V). - (Formelschema 1).

In besonders einfacher Weise ließ sich über die W i t t i g - Reaktion ¹⁷⁾ eine Serie von langwellig fluoreszierenden Verbindungen zusammensetzen, die jedoch recht schwer löslich waren. Bei langwellig absorbierenden Substanzen ist bereits bemerkbar, daß sie durch Bestrahlung in den angeregten Zustand überführt werden und damit unbeständig sind (Abb. 1). Auffällige Unbeständigkeit beobachtete man mit XXVI beim Bestrahlen mit filtriertem Tageslicht. Bei dieser Zersetzung konnte weder durch Messung der paramagnetischen Elektronenresonanz ¹⁸⁾ bei Belichtung ^{x 2}, noch in eigenen Versuchen durch Auslösen der Polymerisation von Acrylnitril ^{19a, 19b} eine Radikalbildung nachgewiesen werden. Die Darstellung von XXVI war ursprünglich nach der W i t t i g - Reaktion mit XVII und 2-Formyl-thionaphthen-1.1-dioxid geplant. Dieser ließ sich jedoch nicht darstellen. Deshalb wählte man den Weg über das 2-Formyl-thionaphthen ²⁰⁾, welcher aus 2-Hydroxymethyl-thionaphthen ²¹⁾ mit Mangandioxid nach J. A t t e n b u r r o w ²²⁾ dargestellt wurde; mit XVII wurde dieser Aldehyd zu XXII umgesetzt; XXVI wurde aus XXII durch Oxydation während 3 Minuten mit 40-prozent. Peressigsäure in Eisessig dargestellt. - (Formelschema 2).

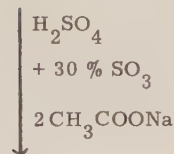
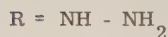
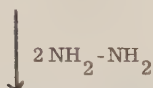
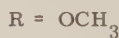
x 1) Herrn Dr. H. F r i e b o l i n, Institut für Elektrowerkstoffe, Freiburg i.Br., Direktor Prof. Dr. R. M e c k e, danke ich für die Aufnahmen und die Interpretationen der Kernresonanzspektren.

x 2) Herrn Dr. K. S c h e f f l e r, Chemisches Institut der Universität Tübingen, Direktor Prof. Dr. E. M ü l l e r, danke ich für die EPR-Messung.

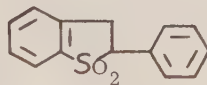
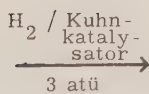
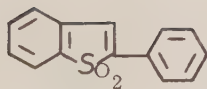
FORMELSCHEMA 1



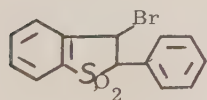
I



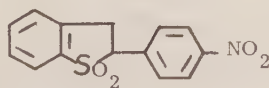
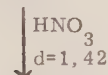
II



III



IV



V

Chemilumineszierende Verbindungen.

Es interessierte die Frage, ob eine gute Chemilumineszenz an ein gut fluoreszierendes Molekül gebunden ist, und welche der in der Literatur bereits bekannten Chemilumineszenz liefernden Gruppierungen die größte Leuchtkraft ausstrahlten.

Die Chemilumineszenz kann als Umkehrung der photochemischen Vorgänge aufgefaßt werden. In dem einen Fall hat die absorbierte Strahlungsenergie eine chemische Reaktion zur Folge, im anderen führt die freiwerdende Energie einer chemischen Umsetzung zur Aussendung von Strahlung. In beiden Fällen gilt die Einschränkung, daß keine nennenswerte Erwärmung des ganzen Systems eintritt. Die Energie, die von einem Teilchen bei der Chemilumineszenz ausgestrahlt wird, muß diesem in einem Elementarakt angeboten werden. Die ausgestrahlte Energie stellt einen Mindestbetrag der Energie dar, der bei der Reaktion freigeworden sein muß. Hiernach ist die Chemilumineszenz auf das engste mit der sensibilisierten Fluoreszenz verwandt. Bei dieser wird zunächst eine Teilchenart A durch Aufnahme eines Lichtquantums in einen angeregten Zustand A^x versetzt; sind geeignete Teilchen der Art B in der Nähe, so kann A^x seine Energie auf B übertragen und darauf das sensibilisierte Teilchen B^x die empfangene Energie ausstrahlen. Bei der Chemilumineszenz findet die Anregung von A nicht durch Lichtabsorption, sondern durch einen chemischen Vorgang statt ²³⁾.

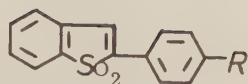
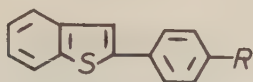


Chemilumineszenzreaktionen gibt es vermutlich viel mehr als bisher bekannt geworden sind, denn ganz selten werden alle Reaktionen im Dunklen durchgeführt. Nur dabei ist es möglich, so schwache Chemilumineszenz zu beobachten, wie sie M.M. Delépine ²⁴⁾

beschrieb für die Oxydation von Thioessigsäure-O-methylester an der Luft. Dieser sehr schwache Leuchtvorgang konnte erst nach Adaptation von 3 Min. bestätigt werden. Dagegen gelang es nicht, die von H.H. Seliger und W.D. McElroy²⁵⁾ angegebene Chemilumineszenz von Thiazolin-Verbindungen zu beobachten. Widersprüche fand man in der Literatur, als man die Chemilumineszenz von offenen Hydraziden verglich. Während H.D.K. Drew²⁶⁾ behauptete, daß offene Hydrazide nicht chemilumineszieren und Ausnahmen durch Verunreinigungen cyclischer, 6-gliedriger Hydrazide stammten, beschrieb kürzlich E.H. White^{27a, 27b)} die Chemilumineszenz von 1-Hydroxy-anthracen-carbonsäure-(2)-hydrazid, die ungefähr 1/3 der Lichtausbeute des Luminols lieferte. Älteren Arbeiten ist zu entnehmen, daß nach C.N. Zellner und G. Dougherty²⁸⁾ 2-Amino-benzhydrazid sowie nach J. Kroh und I. Luszczeński²⁹⁾ Isonicotinsäurehydrazid, das N,N'-Diisonicotinsäure-hydrazin und das N-Isonicotinsäure-N'-nicotinsäure-hydrazin chemilumineszieren.

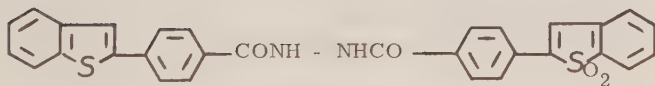
Das gut fluoreszierende 2-Phenyl-thionaphthen-1,1-dioxid¹⁴⁾ verlockte nun dazu, dieses Grundmolekül durch Anbau dieser drei verschiedenen Gruppierungen auf Chemilumineszenzfähigkeit zu prüfen. Durch Abwandlung der Methyl-Gruppe in 2-(4'-Methyl-phenyl)-thionaphthen^{3b)} sollten alle drei Gruppierungen herstellbar sein über die Cyano-, die Chlorformyl- und die Methoxycarbonyl-Gruppe. (Formelschema 3a).

FORMELSCHEMA 3a

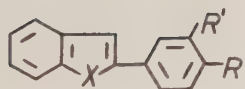


R

VI a	CH ₂ Br	VII a
VI b	CHO	VII b
VI c	CHNOH	VII c
VI d	C≡N	VII d
VI e	COOH	VII e
VI f	COOCH ₃	VII f
VI g	COC1	VII g
VI h	CONH-NH ₂	VII h
	CONH ₂	VII i
	CONH-N=C(CH ₃) ₂	VII k

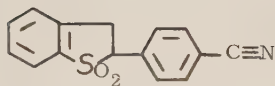
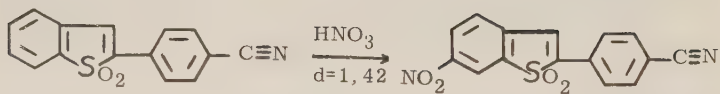


VIII



	X	R	R'
Lit. ^{3b}	S	CH ₃	CH ₃
XII	S	CHBr ₂	CH ₃
XIII	S	CHBr ₂	CH ₂ Br
XIV	S	CHO	CH ₃
XV	SO ₂	COOH	CH ₃

FORMELSCHEMA 3 b

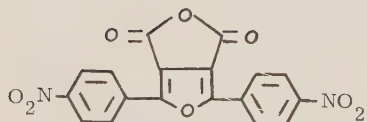


XI

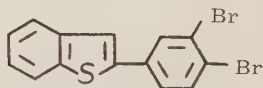
IX



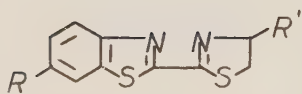
X



XXVIII

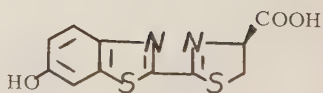


XVI



XXIX $\text{R} = \text{OCH}_3$ $\text{R}' = \text{COOH}$; COOCH_3

XXX $\text{R} = \text{OCH}_3$ $\text{R}' = \text{H}$



D-Luciferin

1) Thiocarbonsäuren

Die von M. M. Delépine²⁴⁾ beobachtete Oxydation einer Thioessigsäure-Gruppierung wurde übertragen auf ein Umsetzungsprodukt von 2-(4'-Cyano-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (VIId) mit Chlorwasserstoffgas und anschließender Umwandlung mit Schwefelwasserstoffgas. Es konnte gezeigt werden, daß bei der alkalischen Oxydation eine wesentlich intensivere Leuchtreaktion auftrat als bei der von M. M. Delépine²⁴⁾ beschriebenen Oxydation von Thioessigsäure-O-methylester an der Luft.

Ob auch gut fluoreszierende Thio-o-dicarbonsäureanhydride chemilumineszieren, wollte man an Thiophthalsäureanhydrid³⁰⁾ und dem Umsetzungsprodukt von 3-Nitro-phthalsäureanhydrid³¹⁾ mit Na₂S studieren. Man erzielte bei der Chemilumineszenzreaktion beider kein Leuchten. Es mußte daran gedacht werden, daß, wie R. Kitamura³²⁾ beschrieb, die Oxydation eintrat, aber das Lösungsmittel die freiwerdende Energie absorbierte.

2) Thiazoline

Nachdem man die schwefelhaltigen Gruppierungen geprüft hatte, wurde das gut fluoreszierende Molekül (VIId) mit Cysteaminhydrochlorid kondensiert, wobei man als weitere Gruppierung ein in 5-Stellung substituiertes Δ^2 -Thiazolin-Derivat zu erhalten hoffte, das bei der Oxydation zum Thiazol-Derivat Licht aussenden sollte²⁵⁾. Bereits die Kondensation führte jedoch nur zu einem nicht mehr fluoreszierenden, unbekannten Produkt. Allerdings gelang es, die Thiazolin-Derivate XXIX und XXX darzustellen, die aber bei der alkalischen Oxydation kein wahrnehmbares Leuchten zeigten. Dieser Befund stand im Gegensatz zu der Feststellung von W. D. McElroy²⁵⁾, der den Methylester des Luziferins aus Photinus pyralis bei der alkalischen Oxydation als lumineszierend bezeichnete. Bei der Be-

urteilung der Chemilumineszenz einer Substanz in alkalischer Lösung mit Wasserstoffperoxid-Lösung muß man die erhebliche Eigenlumineszenz bei der Blindprobe berücksichtigen, die bereits beim Mischen von Natronlauge mit Wasserstoffsuperoxid-Lösung eintritt. Eine zuverlässige Aussage ist nur zu machen, wenn entweder das Leuchten der Probelösung wesentlich intensiver ist als die Blindprobe, oder wenn seine spektrale Lage sich von der hellblauen bis farblosen Eigenlumineszenz unterscheidet. Bestätigen ließen sich die Versuche von W. D. Mc Elroy³³⁾ mit einem zellfreien Extrakt aus den Firefly-tails von *Photinus pyralis*, der bei Gegenwart von Magnesium-Ionen, Sauerstoff und ATP ein Leuchten verursachte. Interessant war es zu lesen³⁴⁾, daß die US-Raumfahrtbehörde dieses System ausnützen will, um in der Hochatmosphäre ATP und damit Lebewesen aufzuspüren. Das Gerät soll die Mischung für die Chemilumineszenz außer ATP enthalten; fängt es auf seinem Flug ein Lebewesen ein, wird dessen ATP die Chemilumineszenz-Reaktion auslösen, die über Photomultiplier verstärkt wird und über Funk zur Erde gesendet werden soll.

3) Offene Hydrazide

Als nächste Gruppierung war an offene Hydrazide zu denken, ausgehend von der Methoxycarbonyl-(VI_f) bzw. der Chlorformyl-Verbindung (VII_g). Das aus VI_f und Hydrazin hergestellte, offene Hydrazid VI_h ließ sich mit VII_g zu einem halbseitig oxydierten N. N'-Dihydrazin VIII umsetzen, während sich das doppelseitig oxydierte N. N'-Dihydrazin nicht herstellen ließ. VI_h, VII_k und VIII chemilumineszierten nicht, so daß die Feststellung von H. D. K. Drew²⁶⁾ bestätigt werden konnte.

4.) Cyclische Hydrazide

Als weitaus beste Gruppierung für die Chemilumineszenz erwies sich wieder in den weiteren Versuchen die eines cyclischen Hydrazids, wie sie vom Luminol³⁵⁾ her schon lange bekannt ist.

Leider ließ sich diese Gruppierung mit dem Gerüst des 2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxid¹⁴⁾ nicht kombinieren, da dessen heterocyclischer Ring mit primären Aminen und Methoxyl-Ionen^{1e)} rasch reagiert zu nichtfluoreszierenden Produkten. Beim Versuch, aus dem 2-(3'.4'-Dimethyl-phenyl)-thionaphthen^{3b)} das 2-(3'.4'-Dicarboxy-phenyl)-thionaphthen zu erhalten, konnte mit überschüssigem N-Brom-succinimid nur die nicht näher studierte Tribromverbindung XIII erhalten werden, ganz ähnlich wie beim 1.2-Dimethylnaphthalin³⁶⁾, und von der Dibromverbindung XII gelangte man zum Aldehyd XIV und zur Karbonsäure XV. Der doppelte Austausch im neu dargestellten XVI von -Br gegen CN war nicht aussichtsreich.

Einem anderen erfolglosen Versuch, zwei cyclische Hydrazid-Gruppierungen in einem Molekül zu vereinigen, lag folgende geplante Route zu Grunde: 4-Chlorformyl-phthalsäureanhydrid³⁷⁾,

$$\text{ClCO-C}_6\text{H}_3(\text{CO})_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}_2\text{N-NH}_2} \text{O}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-CO-NH-NH-CO-}$$

$$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO})_2\text{O} \longrightarrow \text{Ringschluß zum Oxdiazol, O}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-}$$

$$\text{C}_2\text{N}_2\text{O-C}_6\text{H}_3(\text{CO})_2\text{O.}$$
 Jedoch verlief schon die erste Umsetzung mit Hydrazin unübersichtlich. Das cyclische Dihydrazid der 1.4-Diaminobenzol-tetracarbonsäure-(2.3.5.6) chemiluminesziert sehr schwach³⁸⁾.

Ein sehr gut fluoreszierendes Anhydrid³⁹⁾ mit $F_{\text{rel}} = 100$ einer ortho-Dicarbonsäure, dessen cyclisches Hydrazid bereits beschrieben war⁴⁰⁾, wurde in der 2.5-Diphenyl-furan-dicarbonsäure-(3.4) gefunden. Das kaum fluoreszierende Hydrazid mit $F_{\text{rel}} < 1$ chemilumineszierte minimal mit hellblauer Farbe. Beim Versuch,

ein langwelliger fluoreszierendes 2,5-Bis-(4'-amino-phenyl)-furan-dicarbonsäure-(3,4)-anhydrid darzustellen, gelang nur die Nitrierung bei -50° zu 2,5-Bis-(4'-nitro-phenyl)-furan-dicarbonsäure-(3,4)-anhydrid (XXVIII), dessen Struktur durch Abbau zu 4-Nitrobenzoesäure sichergestellt wurde.

Jedoch führte die Umsetzung von XXVIII mit Hydrazin zu Reaktionsprodukten, die grün fluoreszierende und gut hellgrün chemilumineszierende Lösungen mit erwartungsgemäßer UV-Absorption lieferten. Diese Reaktionsprodukte wiesen einen zu hohen Sauerstoffgehalt auf. Dessen ungeachtet durfte vermutet werden, daß ein nicht isolierter Anteil von gewünschtem cyclischen Diaminohydrazid die langwellige Chemilumineszenz bedingte. (Abb. 3).

In dem Streben nach einer noch langwelliger chemilumineszierenden Verbindung wurde ein nicht analysenrein erhaltenes, als Schiff'sche Base angesprochenes, tiefrot gefärbtes Umsetzungsprodukt aus Luminol und 4-Dimethylamino-benzaldehyd bereitet, welches jedoch so unbeständig war, daß eine heiß bereitete Lösung eine UV-Absorption mit $\tilde{\nu} = 29,4 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon = 25,6 \cdot 10^3$ aufwies, während Luminol bei $\tilde{\nu} = 28 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon = 8,27 \cdot 10^3$ absorbierte. Eine kalte, frisch bereitete Lösung zeigte zwar eine langwellige UV-Absorption mit $\tilde{\nu} = 24 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon = 20,2 \cdot 10^3$, die aber nur die Chemilumineszenz des Luminols zeigte.

In dem weiteren Streben nach einer langwellig chemilumineszierenden Verbindung wurde 1,4,5,6-Tetrahydro-pyrazin-dicarbonsäure-(2,3)-imid⁴¹⁾ mit Hydrazin zu einem hellroten Produkt umgesetzt, das so schwache Chemilumineszenz zeigte, daß man die Farbe nicht mit Sicherheit bestimmen konnte.

5.) Über die Konstitution des 4-Amino-phthalhydrazids

Bereits H. D. K. D r e w ⁴²⁾ war es aufgefallen, daß das von Th. C u r t i u s beschriebene, sogenannte 4-Amino-phthalhydrazid ⁴³⁾ sehr viel schlechter chemiluminesziert als das von W. L o m m e l hergestellte und von H. O. A l b r e c h t ³⁵⁾ untersuchte, so ausgezeichnet chemilumineszierende Luminol, 3-Amino-phthalhydrazid, 5-Amino-1.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-phthalazin. In neuerer Zeit stellte K. D. G u n d e r m a n n ⁴⁴⁾ kommentarlos die merkwürdige UV-Absorption des 4-Amino-phthalhydrazids fest, die sich stark von derjenigen des Luminols unterscheidet.

In den eigenen Versuchen wurde die UV-Absorption und die Fluoreszenz der Imide und Hydrazide von 3- sowie 4-Amino-phthalsäure verglichen. (Abb. 2 und Tabelle 4). In der Tabelle fällt auf, daß 4-Amino-phthalimid besser fluoresziert als 3-Amino-phthalimid, während 3-Amino-phthalhydrazid besser fluoresziert als 4-Amino-phthalhydrazid. Im Verein mit der abweichenden UV-Absorption kam man zu dem Verdacht, daß das sogenannte 4-Amino-phthalhydrazid keine dem Luminol entsprechende Konstitution besitzen kann. Eine Elementaranalyse des 4-Amino-phthalhydrazids von Th. C u r t i u s ⁴³⁾ bestätigte den Verdacht, indem das Ergebnis der Elementaranalyse nicht mit der Erwartung übereinstimmt, obwohl eine Molekulargewichtsbestimmung auf ein monomeres Umsetzungsprodukt hinweist. Dagegen stimmte eine Elementaranalyse von Luminol ausgezeichnet. Die IR-Absorption von Luminol und von 4-Amino-phthalhydrazid waren sehr ähnlich.

Die UV-Absorption von Phthalsäure in Äthanol mit $\lambda_{\max} = 224 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3,89$ zeigt gegenüber Phthalsäureanhydrid in Äthanol mit $\lambda_{\max} = 224 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3,90$ keinen Unterschied ⁹⁰⁾, so daß die abnorme UV-Absorption des 4-Amino-phthalhydrazids nicht auf ein offenes Hydrazid hindeutet.

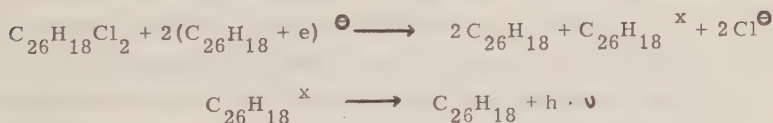
Nach dem besseren Fluoreszenzvermögen von 4-Amino- gegenüber 3-Amino-phthalimid ist zu vermuten, daß auch 4-Dimethylamino- gegenüber 3-Dimethylamino-phthalimid und 4-Dimethylamino- gegenüber von 3-Dimethylamino-phthalhydrazid besser fluoreszieren. (K. D. G u n d e r m a n n). Somit scheint die Arbeitshypothese berechtigt, wonach die Kombination eines gut fluoreszierenden Grundgerüsts mit der gut chemilumineszierenden, cyclischen Hydrazid-Gruppierung ganz allgemein zu gut chemilumineszierenden Verbindungen führt. Diese Hypothese ist weiter an den neuerdings bekannt gewordenen, besser als Luminol chemilumineszierenden Verbindungen nachprüfbar. Dabei handelt es sich um 5-Amino-7,8-di- und -6,7,8-trimethoxy-1,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrophthalazin, sowie um 9-Dimethylamino- und 9-Diäthylamino-1,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrobenzo [f] phthalazin ^{44a) b)}. Ferner sollte das weniger gut chemilumineszierende 5-Amino-1,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrobenzo [g] phthalazin ⁴⁵⁾ weniger gut fluoreszieren, aber immer noch besser als das 6-Amino-1,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrobenzo [g] phthalazin ⁴⁶⁾.

6.) Andere chemilumineszierende Gruppierungen

Eine Übersicht der Chemilumineszenz organischer Verbindungen gibt H. Stork⁴⁷⁾.

Angaben über die gute Chemilumineszenz von Diacridyliumsalzen stammen von K. Gleu⁴⁸⁾. Nach B. Radziszewski⁴⁹⁾ leuchtet 2.4.6-Triphenyl- Δ^2 -imidazolin bei der alkalischen Oxydation an der Luft.

Eine neue Art von Chemilumineszenz fanden E. H. Chandross und F. J. Sonntag⁵⁰⁾. Sie setzten metallisches Kalium in siedendem Tetrahydrofuran mit dem ausgezeichnet fluoreszierenden 9.10-Diphenyl-anthracen $C_{26}H_{18}$ zu einer ca. 0,04 molaren Lösung von $K^+ (C_{26}H_{18})^-$ um und ließen diese mit dem 9.10-Dichlorid des Diphenyl-anthracens $C_{26}H_{18}Cl_2$ reagieren. Es trat dabei eine helle Chemilumineszenz auf, die sie auch erhielten, wenn sie $K^+ (C_{26}H_{18})^-$ in Dioxan entweder mit Benzoylperoxid, oder mit Oxalylchlorid, oder mit Quecksilber(II)-Chlorid, oder mit Aluminiumchlorid zusammengaben. Aus den Reaktionsergebnissen schlossen die Autoren, daß die Oxydation von $(C_{26}H_{18})^-$ zu einem angeregten Zustand $C_{26}H_{18}^x$ führte, der unter Lichtaussendung in den Grundzustand zurückkehrte. Dieser Vorgang war möglicherweise ein dreimolekularer, wie er sich in der Gleichung formulieren läßt: 50)50a)50b)



Diese Chemilumineszenzreaktion erfolgte danach durch einen Elektronenübergang.

Diese Erkenntnis greifen K. S. V. Santhanam und A. J. Bard⁵¹⁾ auf und untersuchen die Chemilumineszenz des durch Elektrolyse angeregten 9.10-Diphenyl-anthracen-Anion-Radikals.

Zwei Mechanismen für diese Chemilumineszenzreaktion während der Elektrolyse stehen zur Diskussion. Das an der Kathode gebildete Radikal-Anion $R^{\cdot-}$ wird an der Oberfläche der Anode direkt zu dem angeregten Zustand R^x oxydiert oder das Radikal-Anion $R^{\cdot-}$ wird von einem an der Anode gebildeten Oxydationsmittel oxydiert. Diesen letzten Fall wiesen die Autoren für die Chemilumineszenz-Reaktion während der Elektrolyse nach. -

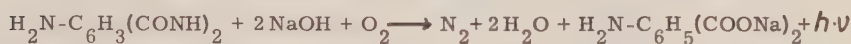
Im Rahmen dieser neuen Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus einzelner Chemilumineszenzreaktionen berichteten E. H. White et al.^{27a, 27b)} eine neue Theorie zu den zwei bereits bekannten für den Mechanismus der Luminol-Chemilumineszenz.

In der ersten Theorie nahm H. O. Albrecht³⁵⁾ nach einer Enolisation zu 5-Amino-1.4-dihydroxy-phthalazin als ersten Schritt der Oxydation die Bildung von 5-Amino-1.4-dioxo-1.4-dihydro-phthalazin an, das in alkalischer Lösung schnell zu 3-Amino-phthalsäure und hypothetischem Diimin hydrolysiert werden soll, das wieder mit einem Molekül 5-Amino-1.4-dioxo-1.4-dihydro-phthalazin reagieren soll, wobei neben Stickstoff Luminol im angeregten Zustand entsteht, das unter Lichtaussendung in den Grundzustand zurückkehrt.

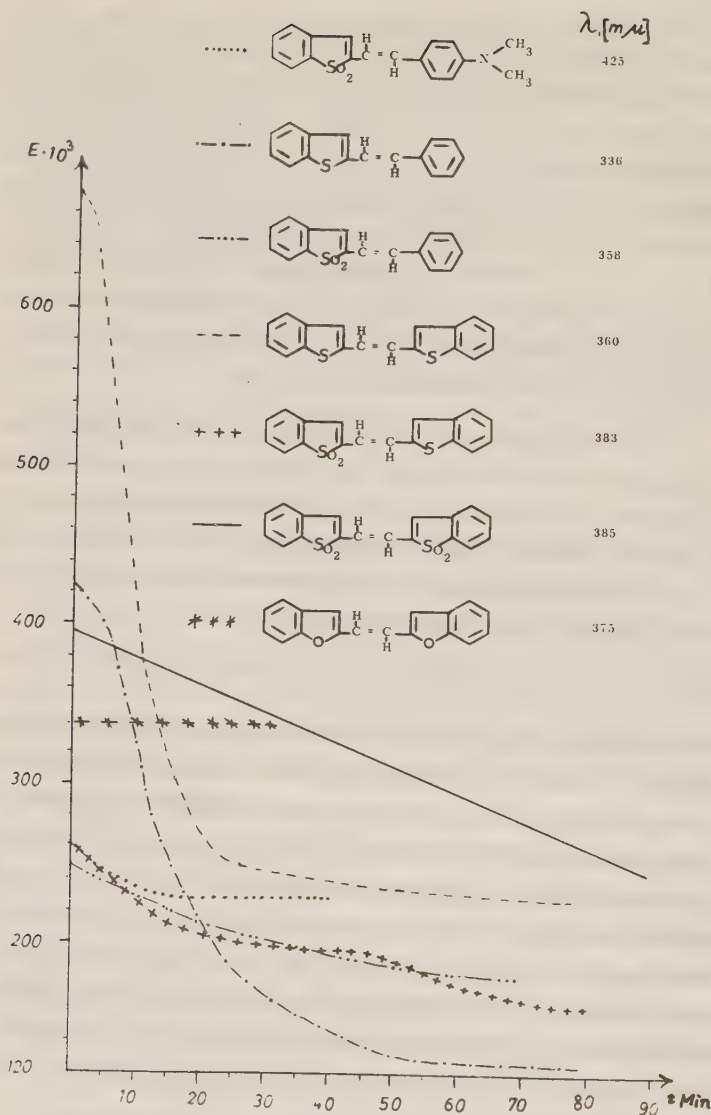
Nach einer zweiten Theorie von H. D. K. Drew und R. F. Garwood⁵²⁾ soll Luminol, 5-Amino-1.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-phthalazin zunächst zu 5-Amino-1.4-dihydroxy-phthalazin enolisiert werden. Durch Anlagerung von H_2O_2 soll sich dann ein 5-Amino-1.4-peroxido-1.4-dihydroxy-1.2.3.4-tetrahydro-phthalazin bilden, das nach weiterer Oxydation durch H_2O_2 entweder unter Stickstoffentwicklung in das Anion der Phthalsäure übergeht oder unter Sauerstoffabspaltung das 5-Amino-1.4-dihydroxy-phthalazin zurückbildet.

E. H. White et al.^{27a, 27b)} halten diese beiden Mechanismen für unwahrscheinlich, da entsprechend der Vorstellung von H. O. Albrecht³⁵⁾ das 1.4-Dioxo-1.4-dihydro-phthalazin chemilumineszieren sollte, was nicht der Fall ist, obwohl Phthalhydrazid bei derselben alkalischen Oxydation leidlich gut chemiluminesziert. Die zweite Theorie von H. D. K. Drew und R. F. Garwood⁵²⁾ glauben die Autoren dadurch entkräften zu können, daß auch offene Hydrazide wie das 1-Hydroxy-anthracencarbonsäure-(2)-hydrazid gut chemilumineszieren, bei denen ein cyclisches Zwischenprodukt nicht möglich ist.

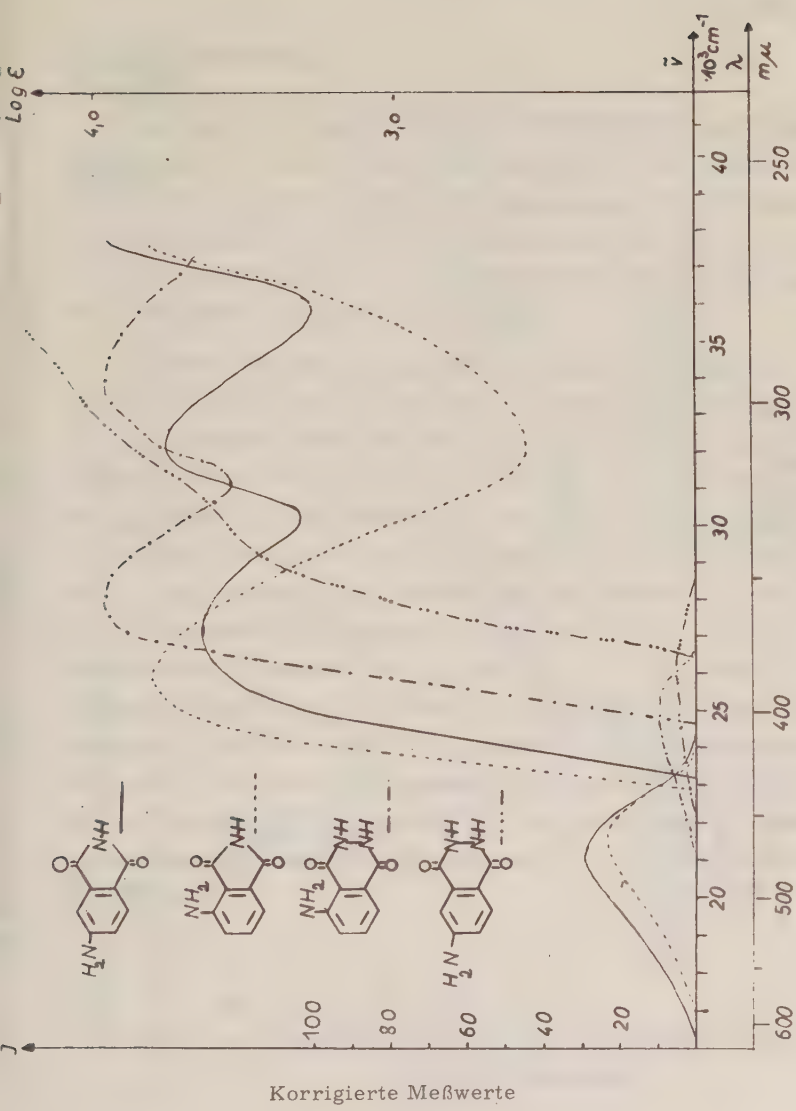
Sie selbst gehen davon aus, daß bei den Chemilumineszenzreaktionen bisher mit Sicherheit nur Stickstoff nachgewiesen worden ist. In ihren Untersuchungen mit Luminol wiesen sie Stickstoff, das Di-Natrium-Salz der 3-Amino-phthalsäure und Spuren des Natrium-Salzes der Aminobenzoesäure in stöchiometrischen Mengen entsprechend folgender Umsetzungsgleichung nach:



Wird Luminol nur mit 1 Mol Lauge zu einem mononegativen Ion umgesetzt, so reagiert es nicht mit Wasserstoffsuperoxidlösung unter Lichtaussendung. Das dinegative Ion des Luminols reagiert mit molekularem Sauerstoff nach obiger Gleichung, wie mit O^{18} nachgewiesen werden konnte, vermutlich zu einem angeregten 3-Amino-phthalat-Ion, das beim Übergang in den Grundzustand Licht aussendet. Die Chemilumineszenz-Kurve deckt sich mit der Fluoreszenz-Kurve des Di-Natriumsalzes der 3-Amino-phthalsäure. Der genaue Mechanismus der Bildung von angeregten Zwischenverbindungen aus Molekülen in dem Grundzustand in Lösungen bei Raumtemperatur ist noch nicht bekannt.

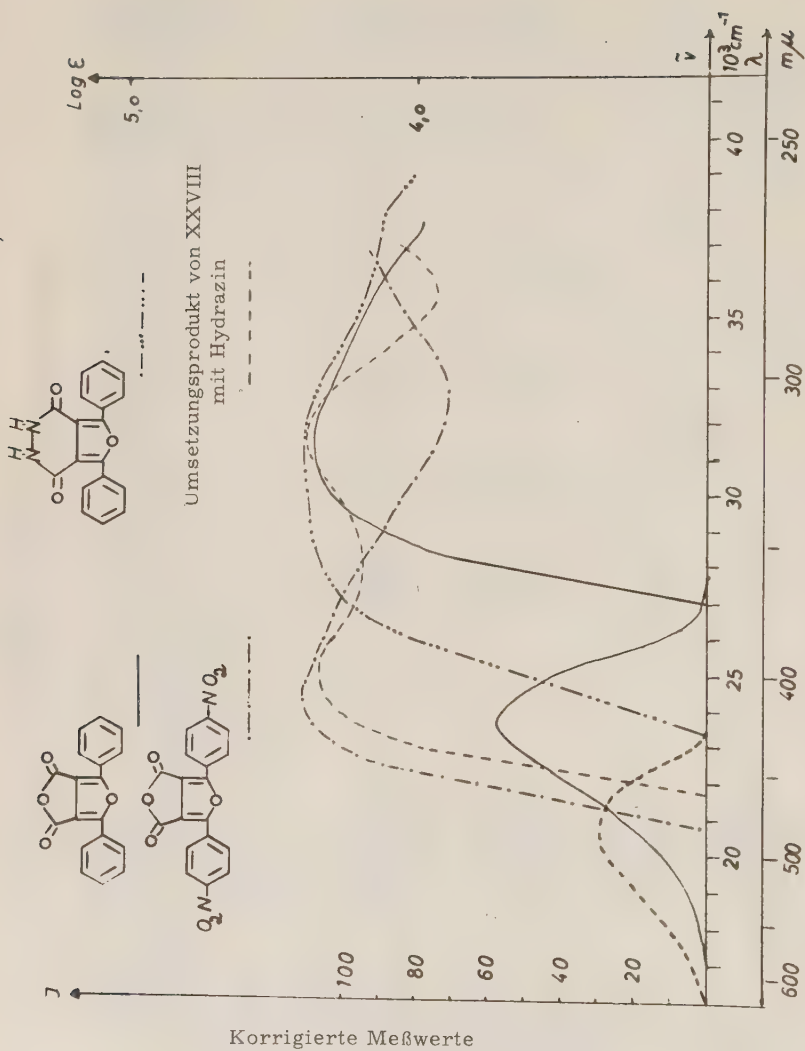


Abhängigkeit der Extinktion im Absorptionsmaximum von
 Lösungen in Dimethylformamid durch Bestrahlung
 (Versuchsbedingungen S. 75).



UV-Absorptionsspektren und korrigierte Fluoreszenzspektren
in Dimethylformamid.

ABBILDUNG 3

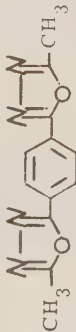
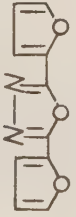
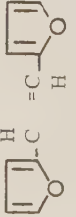


Fluoreszenzmessungen

Die Fluoreszenzspektren wurden mit dem ZEISS-Spektralfluorometer (ZFM 4 C) mit 2 Quarzmonochromatoren, vorzugsweise in Toluol "zur Analyse" (E. Merck AG) aufgenommen. Die in Tabelle 1-4 angegebenen Fluoreszenzmeßergebnisse wurden nach der von O. D a n n und P. N i c k e l ¹⁴⁾ beschriebenen Methode mit einem RCA 1 P 28 SEV ermittelt und korrigiert.

Die Substanz (XXVII) wurde in demselben ZEISS-Spektralfluorometer mit einem RCA 7201 SEV und weiteren, folgenden Änderungen ermittelt: Zwischen der Lichtquelle (Osram-Xenon-Hochdrucklampe XB 501) und erstem Monochromator befand sich nur das mit Wasser gefüllte Wärmefilter, jedoch kein Tageslichtfilter. Das Erregerlicht hatte eine Wellenlänge von $435 \text{ m}\mu$ ($\tilde{\nu} = 23 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$). Der verwendete, rot empfindliche RCA 7201 SEV ist etwa 10^3 mal weniger empfindlich als die Type RCA 1 P 28. Als Vergleichssubstanz diente das von E. L i p p e r t ⁵³⁾ empfohlene 4-Dimethylamino-4'-nitro-stilben, gelöst in Toluol. Das Fluoreszenzspektrum der Substanz (XXVII) liegt über dem gleichen Wellenbereich wie das Spektrum des Standards in Toluol. Die Maximalintensität in Prozenten wird angegeben unter der Annahme, daß die Empfindlichkeit des RCA 7201 SEV sich innerhalb von $3 \cdot 10^3$ Wellenzahlen nicht ändert.

TABELLE 1

Verbindung	Absorption $E_{\max}$			Fluoreszenz $F_{\max}$				
	$\tilde{\nu} \cdot 10^3$ cm^{-1}	λ $\text{m}\mu$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	d mm	$\tilde{\nu} \cdot 10^3$ cm^{-1}	λ $\text{m}\mu$	F_{rel}
	27, 2	368	31, 0	21, 8	0, 46	23, 8	420	78, 0
	32, 7	306	22, 7					72, 2
	33	303	18, 9					
	34, 5	290	31, 0	5, 5	1, 8	26, 8	373	72, 7
	35, 4	282	30, 0			28, 1	356	42, 6
	33, 5	298	27, 5	22, 1	0, 45	27, 1	369	91, 9
						28, 1	356	97
	34, 9	286	19, 5	x)	-	29, 9	334	56, 5
								55, 4
	29, 8	336	29, 8			27, 2	367	16, 3
	31, 3	314	33, 8	27, 0	0, 47	25, 9	386	12, 4
								15, 4
	26, 5	377	15, 7	9, 0	1, 1	21, 5	463	44, 0
								42, 6

x) Bei der anregenden Wellenlänge von $\tilde{\nu} = 32$ trat bei einer Konzentration

EXPERIMENTELLER TEIL

Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden im Kupferblock nach L i n d s t r ö m ermittelt. Alle Analysenproben wurden 1 Tag i. Vak. über Phosphor (V)-oxid bei der Temperatur des siedenden Chloroforms getrocknet. Die Elementaranalysen wurden bei A. B e r n h a r d t, Mülheim/Ruhr, bzw. bei Dr. F. und E. P a s c h e r, Bonn, ausgeführt. Zu ihrer Berechnung wurde die Atomgewichtstabelle mit dem Wert für C = 12,011 benützt.

Unter Alkohol ist 96 proz. Äthanol, vergällt mit 1 % Petroläther, zu verstehen. Als Chloroform wurde Chloroform DAB 6, stabilisiert mit 1 % Äthanol, verwendet. Als Kohle diente Carbo medicinalis pulv. DAB 6 (E. MERCK AG). Der verwendete $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{BaSO}_4$ -Katalysator ¹⁵⁾ war als Bariumsulfat mit 5 % Pd der Firma DEGUSSA deklariert. Der verwendete Raney-Ni-Katalysator hatte verschiedene Herkunft und keine definierte Aktivität.

Bei der Dünnschichtchromatographie wurde Kieselgel-G nach S t a h l (E. Merck AG), bei der Säulenchromatographie neutrales Aluminiumoxid, standardisiert nach B r o c k m a n n (E. Merck AG), verwendet. Unter Natrium-Fluoresceinlösung ist eine 0,04 prozent., wässrige Lösung zu verstehen.

Die UV-Absorptionsspektren wurden mit den ZEISS-Spektralphotometern M4Q und PMQ II gemessen, wobei sich die Küvetten zwischen der Lichtquelle und dem Monochromator befanden ¹⁴⁾. Die IR-Spektren wurden in KBr-Presslingen mit einem Perkin-Elmer-Infracord-Ultrarot-Spektralphotometer, Modell 137, gemessen ⁺

+) Fräulein Dr. G. V o l z danke ich ganz besonders herzlich für die Aufnahme der Ultrarotspektren.

Bei den potentiometrischen Halogenid-Gehaltsbestimmungen diente als Meßelektrode ein blankes Silberblech und als Bezugselektrode eine gesättigte Kalomelelektrode. Unter kräftigem Rühren mit einem Magnetrührer wurde mit $n/10$ Silbernitrat-Lösung titriert. Zur Anzeige der Spannungsänderung wurde das Universal p_H -Meter 22 der Fa. Radiometer, Kopenhagen, verwandt. Die größte Spannungsänderung zeigte den Endpunkt der Titration an.

Unter Vakuum ist, wenn nichts anderes angegeben, das Vakuum der Wasserstrahlpumpe zu verstehen. Unter Hydrazin ist Hydrazinhydrat-Lösung, etwa 80 proz., der Fa. Riedel-de Haen AG zu verstehen.

Teil -A-

Fluoreszierende Verbindungen

a) Verbindungen mit direkt verknüpften aromatischen Ringen.

3,6-Di-[furyl-(2)]-pyrazin (I)

ω -Chloracetyl-furan-(2)⁵⁴⁾: 15 g (0,115 Mol) frisch hergestelltes Brenzschleimsäurechlorid⁵⁵⁾ in 15 ml absolutem Äther wurden in eine eiskalte, ätherische Lösung von Diazomethan 4,2 g (0,1 Mol), hergestellt aus 10 g N-Nitroso-N-methyl-harnstoff, in einem 200 ml Erlenmeyerkolben getropft; die Mischung blieb über Nacht bei Raumtemperatur stehen und wurde dann im Vakuum auf ca. 50 ml eingengt. Die konzentrierte, ätherische Lösung des 2-Diazoacetylfurans wurde in einem Eisbad in einem 300 ml Erlenmeyerkolben unter Umrühren mit einem Glasstab mit konzentrierter Salzsäure angesäuert (Kongopapier). Im Vakuum wurde zunächst der Äther auf dem Wasserbad abgezogen, danach im Ölbad weiter destilliert. Die Fraktion zwischen 115-120° unter 14 Torr wurde aufgefangen. Das erhaltene, gelbe Öl erstarrte im Eisbad und ergab 6,0 g (36,1 % d. Th.) ω -Chloracetyl-furan-(2)⁵⁴⁾.

ω -Aminoacetyl-furan-(2)-chlorhydrat⁵⁾: In einem 250 ml Dreihalskolben wurde die Lösung von 6 g (0,0415 Mol) ω -Chloracetyl-furan-(2) in 6 ml Chloroform mit der Lösung von 7 g (0,05 Mol) Hexamethylentetramin in 90 ml Chloroform 2 Stdn. gerührt. Anschließend wurde 1/2 Stde. am Rückfluß gekocht. Über Nacht ließ man das Reaktionsgemisch stehen und nutschte dann 7,8 g (66 % d. Th.) mit Chloroform gewaschenes Hexamethylentetraminsalz ab, das zwischen 162-163° unter Bläseln und Braunfärbung schmolz.

Mit einem Gemisch aus 19 ml konzentrierter Salzsäure und 80 ml Alkohol wurde es bis zur Lösung gerührt (1/2 Stde.). Am anderen Morgen nutschte man ab und erhielt 6,7 g äthergewaschene Kristalle. Zweimal aus Wasser mit Salzsäure umgefällt erhielt man ein farbloses Produkt, das sich oberhalb 250° zersetzte, und das aus einem Gemisch von ω -Aminoacetyl-furan-(2)-chlorhydrat mit Ammoniumchlorid bestand, wie mit Natronlauge und Lackmuspapier nachgewiesen werden konnte.

3.6-Di-[furyl-(2)]-pyrazin (I)

a) Darstellung durch trockene Destillation⁴⁾: 0,5 g (3,1 mMol) ω -Aminoacetyl-furan-(2)-chlorhydrat wurden in einer kleinen Abdampfschale, über die der Deckel einer Petrischale gedeckt war, auf dem sich ein nasser Lappen als Kühlung befand, auf einem Asbestnetz mit kleiner Flamme erhitzt. Innerhalb von 15 Min. schlugen sich an dem Glasdeckel 50 mg (15 % d. Th.) eines zum Teil schneeflockenartigen und zum Teil amorphen, gelben Produktes nieder. Am Rande der Abdampfschale hatte sich Ammoniumchlorid niedergeschlagen. Aus 1 ml n-Butanol wurde kristallisiert; man erhielt feine, gelbbraune Nadeln vom Schmp. 183-184°, $R_F \sim 0,67$ mit Chloroform als Fließmittel.

UV-Absorption in n-Butanol:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{\max} &= 27,2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \quad \epsilon = 31 \cdot 10^3. & \tilde{\nu}_{\max} &= 32,7 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \\ \epsilon &= 27,4 \cdot 10^3. & \tilde{\nu}_{\min} &= 30,6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \quad \epsilon = 10,3 \cdot 10^3. \end{aligned}$$

4,070 mg Substanz: 10,16 mg CO₂ ; 1,40 mg H₂O.

5,56 mg Substanz: 0,629 ml N₂ (25° / 760 Torr).

C₁₂H₈N₂O₂ (212,21) Ber.: C = 67,92 % H = 3,80 % N = 13,20 %
Gef.: C = 68,12 % H = 3,85 % N = 12,95 %

b) Darstellung in Lösung: 1 g (6,2 mMol) ω -Amino-acetyl-furan-(2)-chlorhydrat wurden in einem 50 ml Erlenmeyer-kolben in 5 ml Wasser gelöst und unter Schütteln mit 10 ml 2n Natronlauge versetzt. Die Lösung färbte sich hellrot, wobei Ammoniak entwich. Nach 1 Stde. wurden 2 ml 30 prozent. Wasserstoffsuperoxidlösung hinzugegeben und über Nacht stehengelassen. Aus der gelben Lösung schied sich ein hellbrauner Niederschlag ab, der nach dem Abnutschen und Trocknen um 178° sinterte, aber nicht durchschmolz. Die Mutterlauge fluoreszierte intensiv blau. - Im Dünnschichtchromatogramm konnte festgestellt werden, daß die entstandene Substanz identisch war mit der nach a) hergestellten. - Die Mutterlauge wurde mit 100 ml Benzol und danach mit 100 ml Chloroform ausgeschüttelt. Beide Lösungen wurden nach dem Trocknen mit Natriumsulfat i. Vak. eingeeengt. Der verbleibende Rückstand wurde mit dem obigen Niederschlag vereint und in einem Vakuumsublimationsgerät nach G. Schmidt⁵⁶⁾ sublimiert. Man erhielt feine, gelbe Kristalle mit dem Schmp. von 183-185°, die mit den nach a) hergestellten keine Schmelzpunktsdepression ergaben.

1.4-Bis-[5'-methyl-1'.3'.4'-oxdiazolyl-(2')] -benzol (II)

6,5 g (0,0355 Mol) Terephthalsäuredihydrazid⁷⁾ wurden in einem 250 ml Dreihalskolben in kleinen Anteilen unter Rühren zu 120 ml rauchender Schwefelsäure gegeben; dann gab man 6,5 g (0,0794 Mol) wasserfreies Natriumacetat hinzu, wobei die Temperatur nicht über 30° steigen sollte. Auf dem Wasserbad wurde anschließend 1/2 Stde. lang auf 65° und danach 14 Std. bei 65-70° gehalten. Anschließend neutralisierte man das Reaktionsgemisch unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Mischung durch Zugabe von ca. 600 ml 30 prozent. Natronlauge so, daß die Temperatur dabei 30° nicht überschritt. Am Neutralpunkt wurde 10 Min. lang auf 70° erwärmt, um

alles Natriumsulfat zu lösen. Aus der heißen Lösung saugte man ein braunes, flockiges Reaktionsprodukt ab und wusch es mit heißem Wasser nach. Bei 5 Torr wurde im Exsiccator 24 Stdn. getrocknet. Man erhielt so 6,5 g (81,2 % d. Th.) Rohprodukt. Für eine Analysenprobe wurden 1 g Rohprodukt zweimal mit je 10 ml Toluol in einem 25 ml Erlenmeyerkolben aufgeköcht und vom Ungelösten abfiltriert. Dieser Rückstand wurde zweimal mit je 10 ml Chlorbenzol aufgeköcht, danach war alles in Lösung gegangen. Sowohl der Toluol- als auch der Chlorbenzol-Extrakt wurden mit etwas Carboraffin aufgeköcht. Aus den beiden Lösungen erhielt man 0,1 g einer farblosen Substanz, die bei 261-263° (Lit.⁹⁾ 261-62°) schmolz. Diese wurden erneut aus 2 ml Chlorbenzol umgelöst; danach erzielte man einen Schmp. von 262-263,5°. Erneut kristallisierte man aus 1 ml Glykolmonomethyläther und erhielt feine, farblose Nadeln vom Schmp. 263-264°. I. Vak. bei 5 Torr wurde ein Tag lang getrocknet.

UV-Absorption in n-Butanol:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{\max} &= 33 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}, & \epsilon &= 18,9 \cdot 10^3; & \tilde{\nu}_{\max} &= 34,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}, \\ \epsilon &= 31 \cdot 10^3; & \tilde{\nu}_{\text{Schulter}} &= 35,4 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}, & \epsilon &= 30 \cdot 10^3. \end{aligned}$$

4,1 mg Substanz: 8,95 mg CO₂ 1,45 mg H₂O.

C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₂ (242,2)	Ber.: C = 59,50 %	H = 4,16 %
	Gef.: C = 59,57 %	H = 3,96 %

2-Methyl-5-phenyl-furan ¹⁰⁾

3 g (0,017 Mol) α -Phenacyl-aceton ⁵⁷⁾, das aus ω -Bromacetophenon und Natriumacetessigester über die α -Phenacyl-acetessigsäure hergestellt worden war, wurden in einem 100 ml Rundkolben mit 20 ml rauchender Salzsäure 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Verdünnen mit 200 ml kaltem Wasser

wurde die braune Lösung einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Im Destillat schied sich ein gelbes Öl ab, das in äthylalkoholischer Lösung mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in Phosphorsäure⁶³⁾ einen Niederschlag ergab. In Benzol gelöst fluoreszierte es unter der UV-Lampe blau. Das Destillat wurde 3 mal mit je 20 ml Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung über Calciumchlorid getrocknet und dann i. Vak. eingedampft. Man erhielt ein gelbes Öl, das aus einem Gemisch aus α -Phenacyl-aceton und 2-Methyl-5-phenyl-furan bestand. Zur Trennung wurden 8 g des aus verschiedenen Ansätzen gewonnenen, gelben Öles in einem 500 ml Dreihalskolben in 90 ml Alkohol gelöst und mit soviel Wasser versetzt, daß eben eine milchig trübe Lösung entstand, die dann mit einigen Tropfen Alkohol wieder geklärt wurde. Zu dieser Lösung gab man 8,7 g (0,0784 Mol) Semicarbazidhydrochlorid sowie 13 g Natriumacetat und kochte unter Rühren und Rückflußkühlung 2 Stdn. Nach dem Abkühlen goß man in 500 ml Eiswasser. Innerhalb 1 Stde. schied sich auf dem Boden des Becherglases eine gelblich-braune, zähflüssige Masse ab. Das überstehende Wasser wurde abgegossen und mit Äther extrahiert. Der Bodensatz wurde mit Äther mehrfach verrührt und die vereinigten Ätherlösungen mit Natriumsulfat getrocknet. Nach der Destillation des Äthers i. Vak. erhielt man ein dunkelbraunes Öl, das in einem Kugelrohr bei 3 Torr unter Zusatz von 1 g Natrium⁵⁸⁾ bei einer Luftbadtemperatur von 208° destilliert wurde. Es ging ein farbloses Öl über, das beim Erkalten zu schwach gelb gefärbten Nadeln erstarrte. Auf einer Nutsche mit 1 cm Durchmesser wurden diese mit insgesamt 10 ml Alkohol gewaschen und danach in einem Vakuumexsiccator bei 5 Torr getrocknet (5 Stdn.). Man erhielt 1,2 g (44,7 % d. Th.) feine, farblose Nadeln vom Schmp. 39-40° (Lit.¹⁰⁾ 40-41°). Die Substanz wurde im Eisschrank aufbewahrt, da sie sich bei Raumtemperatur gelb färbte.

UV-Absorption in Methanol:

$$\bar{\nu}_{\max} = 34,9 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} ; \epsilon = 19,5 \cdot 10^3.$$

2.5-Di-[furyl-(2)]-1.3.4-oxdiazol 11a, 11b)

17 g (0,04 Mol) frisch destilliertes Brenzschleimsäurechlorid ⁵⁵⁾ wurden in einem 250 ml Rundkolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter in 130 ml Pyridin kalt gelöst. Eine heiß bereitete Lösung von 3,9 g (0,12 Mol) Hydrazin in 65 ml Pyridin wurden nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur innerhalb von 20 Min. unter Rühren zu der Lösung des Säurechlorids getropft. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich dabei. Auf einem Ölbad kochte man 1/2 Stde. unter Rückflußkühlung. Über Nacht schieden sich 1,5 g feine, farblose Nadeln aus. Die Mutterlauge goß man in 1 l kaltes Wasser. Innerhalb von 2 Stdn. setzte sich eine farblose, sehr flockige Masse ab, die abfiltriert und bei 80° im Trockenschrank getrocknet wurde. Man erhielt insgesamt 3,5 g (21,7 % d. Th.) Di-brenzschleimsäurehydrazid ¹²⁾ vom Schmp. 235-237° (Lit. ¹²⁾ 232°).

2,2 g (0,01 Mol) Di-brenzschleimsäurehydrazid wurden in einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Rührer in 75 ml über Chinolin und über Leinöl destilliertem Thionylchlorid ¹³⁾ suspendiert, unter Rühren langsam in einem Ölbad zum Sieden erhitzt und 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Über Nacht ließ man bei Zimmertemperatur stehen, dann destillierte man das Thionylchlorid i. Vak. ab. Der Rückstand wurde in 0,5 l Eiswasser gegossen, dabei schied sich eine graue Substanz ab, die nach dem Absaugen über Calciumchlorid i. Vak. getrocknet wurde. Man erhielt 1,5 g (69 % d. Th.) Rohprodukt vom Schmp. 128-130°. Aus 150 ml Cyclohexan wurde unter Zusatz von Carboraffin kristallisiert: 0,5 g farbloser Nadeln mit einem Schmp. von 132-135° fielen daraus aus. Diese wurden erneut aus 5 ml eines Gemisches von Alkohol/Wasser 1:1 umkristallisiert. 0,2 g farblose, feine Nadeln des 2.5-Di-[furyl-(2)]-1.3.4-oxdiazol mit einem Schmp. von 141-142° fielen daraus aus. (Lit. ^{11b)} 141-142°).

UV-Absorption in Methanol:

$$\tilde{\nu}_{\max} = 33,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}, \quad \epsilon = 27,5 \cdot 10^3.$$

2-Phenyl-2.3-dihydro-thionaphthen-1.1-dioxid (III)

10,0 g (0,0413 Mol) 2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxid ¹⁴⁾ wurden in 100,0 ml Dimethylformamid gelöst und unter Zusatz von 1,0 g K u h n -Katalysator ¹⁵⁾ in einer P a r r -Hydrierapparatur bei 3 atü solange, 5 Stdn., hydriert, bis die Lösung nicht mehr fluoreszierte. Die Suspension wurde über eine 2 cm hohe Schicht von Celite 501 abgenutscht, wobei 2 mal mit je 20 ml Dimethylformamid nachgespült wurde. Das klare Filtrat wurde zum Sieden erhitzt und mit so viel Wasser versetzt (ca. 50,0 ml), daß gerade eine schwache Ausfällung eintrat, die sich beim Aufkochen wieder auflöste. Beim Erkalten schieden sich farblose Kristalle ab, die zwischen 148-151° schmolzen und 8,4 g wogen. Die Mutterlauge wurde in 0,5 l Wasser gegossen. Daraus fielen 1,0 g aus, sodaß man eine Gesamtausbeute von 9,4 g (99,0 % d. Th.) erhielt. Eine Probe von 2,0 g wurde aus 30,0 ml Äthanol kristallisiert. Man erhielt 1,8 g vom Schmp. 153-155°, die aus 15 ml n-Butanol unter Zusatz von Kohle umgelöst 1,2 g feine, farblose Nadeln mit einem Schmp. von 154-156° ergaben. $R_F \sim 0,37$ mit Benzol/Eisessig 95+5 erkenntlich nach dem Besprühen mit Natrium-Fluoreszeinlösung durch Fluoreszenzlöschung unter der UV-Lampe.

UV-Absorption in Methanol:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{\max} &= 36,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 12 \cdot 10^3; \quad \tilde{\nu}_{\min} = 36,8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \\ \epsilon &= 8,7 \cdot 10^3; \quad \tilde{\nu}_{\max} = 37,3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}, \quad \epsilon = 15 \cdot 10^3; \quad \tilde{\nu}_{\min} = \\ &38 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}, \quad \epsilon = 11 \cdot 10^3; \quad \tilde{\nu}_{\max} = 38,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \quad \epsilon = 11,5 \cdot 10^3 \end{aligned}$$

4,320 mg Substanz: 10,88 mg CO₂ ; 1,81 mg H₂O.

C ₁₄ H ₁₂ O ₂ S (244,32)	Ber.: C = 68,82 %	H = 4,95 %
	Gef.: C = 68,73 %	H = 4,77 %

2-Phenyl-3-brom-2.3-dihydro-thionaphthen-1.1-dioxid (IV)

5 g (0,0207 Mol) 2-Phenyl-2.3-dihydro-thionaphthen-1.1-dioxid (III) wurden in 500 ml über P₂O₅ getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff gelöst. In einem Mörser verrieb man 5 g (0,028 Mol) frisch aus Eisessig kristallisiertes N-Brom-succinimid mit 1 g Dibenzoylperoxid und gab die Mischung zu der CCl₄-Lösung. Man kochte 1 Stde. am Rückfluß, dann filtrierte man noch heiß vom Succinimid ab und ließ den Tetrachlorkohlenstoff im Abzug aus einer Porzellanschale verdunsten. Der Rückstand wurde aus 40 ml Benzol kristallisiert. Man erhielt 2,5 g (36,3 % d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 190-196°. Zur Analyse wurden diese 2,5 g aus 15 ml Chlorbenzol unter Zusatz von Kohle kristallisiert und nach dem Absaugen mit Äther gewaschen. Man erhielt so feine, farblose Nadeln vom Schmp. 196-199°. $R_F \sim 0,51$ mit Benzol/Eisessig 95+5 erkenntlich nach Besprühen mit Natrium-Fluoreszeinlösung unter der UV-Lampe durch Löschung der Fluoreszenz.

71,6 mg wurden in 25 ml absol. Äthanol gelöst und mit 1 g was serfreiem Natriumacetat 3 Stdn. unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbad gekocht⁷⁰⁾. Nach dem Erkalten wurde mit 6n Salpetersäure angesäuert und mit n/10 AgNO₃ eine potentiometrische Bromid-Gehaltsbestimmung durchgeführt.

71,6 mg Substanz: 2,0 ml n/10 AgNO₃.

C ₁₄ H ₁₁ BrO ₂ S (332,2)	Ber.: Br = 24,72 %
	Gef.: Br = 24,1 %

Umwandlung in 2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxid

0,1 g (0,51 mMol) 2-Phenyl-3-brom-2.3-dihydro-thionaphthen-1.1-dioxid (IV) wurden mit 5 ml Pyridin 3 Stdn. unter Rückflußkühlung gekocht und nach dem Abkühlen in 30 ml Wasser gegossen. Das ausgefallene Produkt vom Schmp. 174-175⁰ war im Dünnschichtchromatogramm identisch mit dem 2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxid. Ein Gemisch des Produktes zeigte keine Schmelzpunktdepression mit dem 2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxid. $R_F \sim 0,53$ mit Benzol/Eisessig 95+5, erkenntlich an der hellblauen Fluoreszenz unter der UV-Lampe.

2-(4'-Nitro-phenyl)-thionaphthen-2.3-dihydro-1.1-dioxid (V)

5 g (0,0204 Mol) 2-Phenyl-2.3-dihydro-thionaphthen-1.1-dioxid (III) wurden in 25 ml rauchender Salpetersäure, $d = 1,42$, kalt gelöst und nach 5 Min. in 0,2 l kaltes Wasser gegossen. Nach dem Absaugen und Trocknen auf einem Tonteller erhielt man 5,3 g (90 % d. Th.) mit einem Schmp. von 105-110⁰. 4,3 g dieses Rohproduktes wurden in 50 ml Benzol kristallisiert. Man erhielt 2,8 g, die aus 120 ml Alkohol unter Zusatz von Kohle erneut kristallisiert, 2,3 g feine, farblose Nadeln vom Schmp. 165-167⁰ ergaben. $R_F \sim 0,22$ mit Benzol/Eisessig 95+5, erkenntlich durch Besprühen mit Natrium-Fluoreszeinlösung.

4,114 mg Substanz: 8,69 mg CO₂ ; 1,35 mg H₂O.

C ₁₄ H ₁₁ NO ₄ S (289,31)	Ber.: C = 58,12 %	H = 3,83 %
	Gef.: C = 57,64 %	H = 3,67 %

Ein orientierender Versuch, V durch Bromierung mit N-Brom-succinimid und nachherige Bromwasserstoffabspaltung umzusetzen, gab kein kristallisiertes 2-(4'-Nitro-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid ^{3a)}.

Umwandlungsprodukte der Methylgruppe in 2-(4'-Methyl-phenyl)-thionaphthen und dessen 1.1-Dioxid.

2-(4'-Formyl-phenyl)-thionaphthen (VIb) ⁵⁹⁾

22 g (0,1 Mol) 2-(4'-Methyl-phenyl)-thionaphthen ^{3b)} wurden mit 17,8 g (0,1 Mol) N-Brom-succinimid, das frisch aus Eisessig umkristallisiert worden war, in einem Mörser verrieben und nach Zugabe von 400 mg Dibenzoylperoxid mit 400 ml Tetrachlorkohlensstoff unter Rückflußkühlung in einem Luftbad mit dem Bunsenbrenner 3/4 Stdn. gekocht. Noch heiß wurde von ausgeschiedenem Succinimid abfiltriert und zum Kristallisieren beiseite gestellt. Man erhielt 23,2 g (87,1 % d. Th.) 2-(4'-Brommethyl-phenyl)-thionaphthen (VIa) in farblosen Kristallen vom Schmp. 170-174° (Lit. ⁵⁹⁾ 169-175°). Die Mutterlauge wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Chloroform umgelöst, wodurch sich die Ausbeute noch erhöhte.

30 g (0,1 Mol) VIa wurden zu einer Lösung von 16 g Hexamethylentetramin in 500 ml Chloroform gegeben und die Mischung 1/2 Stde. auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung gekocht. Dabei fiel ein farbloses, feinkristallines Produkt aus, das nach dem Erkalten abgesaugt wurde und nach dem Trocknen an der Luft 35 g wog, bei 190° zersetzte es sich. Dieses Hexamethylentetraminsalz wurde mit 500 ml 60 prozent. Essigsäure 1 Stde. lang in einem Luftbad am Rückfluß gekocht. Dabei schieden sich gelbe Flocken ab. Nach dem Erkalten saugte man den Niederschlag ab und trocknete an der Luft. Man erhielt 22 g (92,5 % d. Th.) amorphes, gelbes VIb vom Schmp. 175-180° (Lit. ⁵⁹⁾ 175-180°).

Oxim des 2-(4'-Formyl-phenyl)-thionaphthen (VIc) ⁵⁹⁾

19,6 g (0,082 Mol) VIb wurden mit 35 g Hydroxylammoniumchlorid in einer Mischung aus 500 ml Alkohol und 200 ml Pyridin 4 Stdn. unter Rückflußkühlung auf dem Infrabad gekocht. Nach dem Abkühlen stellte man das Reaktionsgemisch über Nacht in den Kühlschrank und saugte danach die hellgelben Kristalle ab, die zwischen 226-230° schmolzen. Die Mutterlauge wurde in 1 l Wasser gegossen und das ausgefallene, flockige Produkt abgesaugt. Die vereinigten Reaktionsprodukte wogen 16,33 g (78,7 % d. Th.).

2-(4'-Cyano-phenyl)-thionaphthen (VIId) ⁵⁹⁾

a) Aus VIc: 14 g (0,0556 Mol) VIc wurden in einem 1 l Rundkolben mit 400 ml Essigsäureanhydrid auf dem Infrabad 6 Stdn. unter Rückflußkühlung gekocht. Danach rührte man die Lösung noch heiß in ca. 3 l Leitungswasser von 50° ein; es schied sich sofort ein hellgelbes Produkt ab. Über Nacht ließ man dieses absetzen, dann saugte man 11,5 g (88,9 % d. Th.) VIId vom Schmp. 175-178° ab (Lit. ⁵⁹⁾ 175-178°).

b) Aus 2-(4'-Brom-phenyl)-thionaphthen ⁶⁰⁾: 1 g (3,46 mMol) 2-(4'-Brom-phenyl)-thionaphthen wurden in einer Reibschale mit 1 g (11 mMol) Kupfer (I)-cyanid verrieben und mit 3 ml Chinolin auf dem Luftbad 1 Stde. gekocht. Noch heiß wurde das Reaktionsprodukt zweimal mit je 50 ml Chloroform aufgekocht. Die vereinigten, filtrierten Chloroformlösungen wusch man zweimal mit je 20 ml 2n Salzsäure. Nach Abdampfen des Chloroforms verblieben 0,7 g eines grünlich braunen Produktes, das in Benzol gelöst über eine Säule 10 cm x 1 cm Ø an Aluminiumoxid chromatographiert wurde. Man erhielt 0,5 g (61,5 % d. Th.) VIId vom Schmp. 176-180°.

2-(4'-Brommethyl-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid (VIIa) ⁵⁹⁾

30 g (0,1 Mol) VIa wurden in 600 ml Benzol in einem 2 l Erlenmeyerkolben gelöst und nach Zusatz von 200 ml 40 prozent. Peressigsäure (1 Mol) drei Tage bei Raumtemperatur unter häufigem Umschütteln stehengelassen. Danach ließ man das Lösungsmittel in einer Abdampfschale bei Raumtemperatur im Abzug abdunsten. Den gelbkristallinen Eindampfrückstand brachte man mit Wasser auf eine Nutsche und spülte mit Wasser so lange nach, bis im Waschwasser kein Peroxid mehr nachgewiesen werden konnte. Nach dem Trocknen bei 80° im Trockenschrank erhielt man 32,5 g (98 % d. Th.) VIIa vom Schmp. 163-168° (Lit. ⁵⁹⁾ 167-173°).

2-(4'-Formyl-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid (VIIb) ⁵⁹⁾

16,5 g (0,05 Mol) VIIa wurden zu einer Lösung von 8 g Hexamethylenetetramin in 250 ml Chloroform gegeben und 1/2 Stde. auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung gekocht. Man erhielt 24,1 g Hexamethylenetetraminsalz, das sich zwischen 195-198° zersetzte. Dieses wurde in eine Mischung aus 500 ml Eisessig und 150 ml Wasser eingetragen und 1 Stde. am Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten goß man in 750 ml Wasser und saugte nach ca. 1 Stde. ab. Nach dem Trocknen an der Luft erhielt man 10,7 g (79,3 % d. Th.) VIIb vom Schmp. 185-191° (Lit. ⁵⁹⁾ 191-196°).

Oxim des 2-(4'-Formyl-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid ⁵⁹⁾

9,5 g (0,0355 Mol) VIIb wurden mit 15 g Hydroxylammoniumchlorid in einer Mischung aus 175 ml Alkohol und 60 ml Pyridin 4

Stdn. unter Rückflußkühlung auf dem Infrabad gekocht. Nach dem Erkalten rührte man die gelbe Lösung in 600 ml Eiswasser ein und ließ das Gemisch über Nacht stehen. Dann saugte man das gelbe, ausgeschiedene VIIc ab, das nach dem Trocknen bei 80° im Trockenschrank 7,0 g (67,3 % d. Th.) wog, und das zwischen 188-191° unter Bläseln schmolz; über der Schmelze schieden sich feine, gelbe Kristalle ab, die bei 211-212° schmolzen (Lit.⁵⁹⁾ 215°).

2-(4'-Cyano-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid (VIIId)⁵⁹⁾

a) Aus VIIc : 5,70 g (0,02 Mol) VIIc wurden in 200 ml Essigsäureanhydrid 4 Stdn. auf dem Infrabad unter Rückflußkühlung gekocht. Nach dem Erkalten goß man in 500 ml ca. 70° warmes Wasser. Es setzte sich eine braune Flüssigkeit am Boden ab. Einen Tag ließ man das Reaktionsgemisch stehen, dann rührte man kräftig mit einem Glasstab um und erhielt ein hellgelbes, flockiges Produkt, das abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen wurde. An der Luft getrocknet erhielt man 4,1 g (76,5 % d. Th.) rohes VIIId. Zur Reinigung wurden 2 g in 300 ml Benzol gelöst und an einer Säule von 30 cm x 3 cm ϕ an Aluminiumoxid mit 300 ml eines Gemisches von Chloroform/Benzol 20+80 chromatographiert. Nach Verdunsten des Lösungsmittels wurden 0,6 g eines gelb-braunen Produktes vom Schmp. 215-220° erhalten. Aus 25 ml n-Butanol wurde kristallisiert, wobei 70 mg (3,5 % d. Th.) VIIId vom Schmp. 233-235° ausfielen. (Lit.⁵⁹⁾ 235-237°). Vermutlich wurde diese schlechte Ausbeute durch Photodimerisation bei der Chromatographie verursacht.

b) Aus VIId : 13,0 g (0,0553 Mol) VIId wurden in einem 1 l Rundkolben in 500,0 ml siedendem Eisessig gelöst und mit 30,0 ml 40 prozent. Peressigsäure versetzt, 10 Min. am Rückfluß ge-

kocht und noch heiß in 3 l 60° heißes Leitungswasser filtriert. Über Nacht ließ man die Suspension stehen und saugte am anderen Morgen ein hellgelbes Pulver ab, das nach dem Trocknen 12,2 g (82,6 % d. Th.) rohes VIIId vom Schmp. 215-218° ergab. 1,65 g Rohprodukt wurden aus 60,0 ml n-Butanol kristallisiert. Man erhielt 1,22 g gelbe Kristalle, die zwischen 218-227° schmolzen (Lit.⁵⁹⁾ 235-237°). $R_F \sim 0,61$ mit Benzol/Eisessig 95+5, erkenntlich an der blauen Fluoreszenz unter der UV-Lampe.

Umsetzung von VIIId mit Cysteamin

1 g (3,74 mMol) VIIId wurde in 100 ml siedendem Alkohol gelöst. Nach Zugabe von 0,5 g (5,24 mMol) Cysteaminhydrochlorid wurde die Reaktionsmischung auf dem Infrabad 6 Stdn. lang unter Rückfluß gekocht. Es konnte dabei keine Ammoniakentwicklung festgestellt werden. Nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit 50 ml siedendem Alkohol aufgenommen und nach dem Filtrieren zum Kristallisieren beiseitegestellt. Es fiel ein grobkristallines, gelbes Produkt aus, das bei 145° unter Zersetzung schmolz und 0,7 g wog. In der Elementaranalyse konnte Stickstoff und Schwefel nachgewiesen werden, Chlorid wurde nicht gefunden.

2,325 mg Substanz: 4,378 mg CO₂ ; 1,087 mg H₂O.

C ₁₇ H ₁₃ NO ₂ S ₂ (327,43)	Ber. : C = 63,35 %	H = 4,0 %
	Gef. : C = 51,31 %	H = 5,23 %

Dem Analysenergebnis nach konnte kein Thiazolin-derivat vorliegen. -

Ähnliche Kondensationsversuche von VIIId mit L-Cystein waren ebenfalls erfolglos.

2-(4'-Cyano-phenyl)-2,3-dihydro-thionaphthen-1,1-dioxid (XI)

3 g (11,4 mMol) VIII d wurden in 50 ml Dimethylformamid gelöst und nach Zusatz von 0,5 g K u h n -Katalysator ¹⁵⁾ in einer P a r r -Hydrierapparatur bei 3 atü hydriert. Nach 2 1/2 Stdn. wurde kein Wasserstoff mehr aufgenommen und die blaue Fluoreszenz der Lösung war verschwunden. Vom Katalysator wurde über eine 3 cm hohe Schicht von Celite 501 abgenutscht und die Lösung in 0,6 l Wasser gegossen. Dabei fiel ein hellbraunes Produkt aus, das abgenutscht wurde. Die Mutterlauge wurde mit Natriumchlorid ausgesalzt, dabei bildete sich erneut ein Niederschlag. Die vereinigten und getrockneten Niederschläge wogen 2,2 g. Sie wurden aus 25 ml n-Butanol kristallisiert. Man erhielt 1,45 g hellbrauner Nadeln mit einem Schmp. von 174-177°. Aus 8 ml Glykolmonomethyläther umkristallisiert erhielt man 1,1 g XI in feinen, hellgelben Nadeln mit einem Schmp. von 177-179°.

Bei der L a s s a i g n e -Probe wurde Schwefel, aber kein Stickstoff nachgewiesen. Trotzdem zeigte die IR-Absorption mit einer mittelstarken Bande bei 4,45 μ eindeutig die Gruppe $C\equiv N$ an. $R_F \sim 0,82$ mit Benzol/Eisessig 80+20 erkenntlich nach Besprühen mit Natrium-Fluoreszeinlösung an der Löschung der Fluoreszenz unter der UV-Lampe.

4,403 mg Substanz: 10,81 mg CO₂ ; 1,71 mg H₂O.

C₁₅H₁₇NO₂S (269,32)

Ber.: C = 66,90 %

H = 4,11 %

Gef.: C = 67,00 %

H = 4,35 %

2-(4'-Carboxy-phenyl)-thionaphthen (VIe)

a) Aus VIb : 5,3 g (0,02 Mol) VIb wurden in einer 1 l Schliffstopfenflasche in 600 ml siedendem Aceton gelöst und nach dem Abkühlen der Lösung mit 9,5 g (0,06 Mol) Kaliumpermanganat versetzt. Bei Raumtemperatur schüttelte man 24 Stdn., dann nutschte man den Niederschlag ab und wusch ihn mit Aceton nach. Die vereinigten, violettgefärbten, acetonischen Lösungen wurden mit Alkohol entfärbt und filtriert. Nach Verdunsten des Acetons erhielt man 0,75 g Rückstand. Der Niederschlag wurde in 0,3 l Wasser suspendiert und das Mangandioxid durch Einleiten von Schwefeldioxid gelöst. Aus der farblosen Suspension nutschte man 4 g ab, so daß die Gesamtausbeute an roher Säure VIe 4,75 g (84 % d. Th.) betrug. Aus 450 ml Eisessig wurde kristallisiert. Man erhielt 2,95 g (52,3 % d. Th.) VIe in hellgelben Schuppen vom Schmp. 323-324°. Für eine Analysenprobe wurden 0,2 g erneut aus 30 ml Eisessig kristallisiert. Der Schmp. stieg auf 325-326°. $R_F \sim 0,62$ mit Benzol/Eisessig 95+5 erkenntlich an der hellblauen Fluoreszenz unter der UV-Lampe.

4,067 mg Substanz: 10,52 mg CO₂ ; 1,46 mg H₂O.

C ₁₅ H ₁₀ O ₂ S (254, 29)	Ber. : C = 70,84 %	H = 3,94 %
	Gef. : C = 70,59 %	H = 4,02 %

b) Aus VIId : 1 g (4,25 mMol) VIId wurde in 35 ml Glykol gelöst und mit 0,5 g (8,5 mMol) Kaliumhydroxid 14 Stdn. am Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten goß man das Reaktionsgemisch in 200 ml Wasser und säuerte mit 2n Schwefelsäure an. Das ausfallende, flockige, graue Produkt wurde abgesaugt, bei 100° getrocknet und aus 200 ml Eisessig kristallisiert. Man erhielt 0,7 g (65 % d. Th.) hellgelber Schuppen vom Schmp. 321-323°. Ein Gemisch des Produktes mit dem nach a) erhaltenen zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

2-(4'-Methoxycarbonyl-phenyl)-thionaphthen (VI_f)

a) Aus VI_e : 1,8 g (7,8 mMol) VI_e wurden in 150 ml Methanol unter Zusatz von 3 ml conc. Schwefelsäure 24 Std. auf dem Infrabad unter Rückflußkühlung gekocht. Beim Erkalten fielen aus der Lösung 1,4 g (73,6 % d. Th.) farblose Nadeln aus, die zwischen 216-218° schmolzen und sich als analysenrein erwiesen. $R_F \approx 0,91$ mit Benzol/Eisessig 95+5 erkenntlich an der blauen Fluoreszenz unter der UV-Lampe. Im IR-Spektrum trat eine starke Esterbande bei 5,8 μ auf.

4,273 mg Substanz: 11,16 mg CO₂ ; 1,74 mg H₂O.

C ₁₆ H ₁₂ O ₂ S (268,32)	Ber.: C = 71,62 %	H = 4,50 %
	Gef.: C = 71,27 %	H = 4,56 %

b) Aus VI_g : 20 mg (0,07 mMol) VI_g wurden in einem 10 ml Erlenmeyerkolben mit 5 ml Methanol auf der Heizplatte gelöst. Beim Abkühlen schieden sich aus der Lösung 19 mg (96 % d. Th.) feine, farblose Nadeln ab, die bei 215-216° schmolzen. Ein Gemisch mit der nach a) erhaltenen Substanz zeigte keine Schmelzpunktsdepression; auch im Dünnschichtchromatogramm waren die beiden Substanzen identisch.

2-(4'-Chlorformyl-phenyl)-thionaphthen (VI_g)

1 g (3,94 mMol) VI_e wurde mit 30 ml über Chinolin und über Leinöl destilliertem Thionylchlorid in einem 100 ml Rundkolben auf dem Wasserbad bis zur klaren Lösung etwa 1/2 Stde. gekocht. Das Thionylchlorid wurde i. Vak. abgezogen, der Rückstand wurde 2 mal

mit je 50 ml Benzol versetzt, das ebenfalls i. Vak. abgezogen wurde. Der so erhaltene Rückstand wurde aus 30 ml Ligroin kristallisiert. Man erhielt 0,85 g (79,4 % d. Th.) hellgelber Nadeln mit einem Schmp. von 190-193°.

2-(4'-Carboxy-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid (VIIe) ⁵⁹⁾

a) Aus VIb : 22 g (0,0924 Mol) VIb wurden in 800 ml Eisessig gelöst und in einem 2 l Weithals-Erlenmeyerkolben mit 220 ml (ca. 1 Mol) 40 prozent. Peressigsäure versetzt. Die Lösung blieb 3 Tage bei Raumtemperatur stehen. Von den ausgefallenen, gelben Kristallen wurde abfiltriert und die Mutterlauge in 5 l Wasser gegossen. Der Niederschlag wurde abgenutscht und mit Wasser peroxidfrei gewaschen. Insgesamt erhielt man nach dem Trocknen 18,4 g (69,8 % d. Th.) gelbes Produkt mit einem Schmp. von 285-290° (Lit. ⁵⁹⁾ 283-285°). $R_F \sim 0,59$ mit Benzol/Eisessig 90+10 erkenntlich an der blauen Fluoreszenz unter der UV-Lampe.

b) Aus VIe : 50 mg (0,2 mMol) analysenreines VIe wurden heiß in 12 ml Eisessig in einem 50 ml Erlenmeyerkolben gelöst. Beim Zugabe von 2 ml 30 prozent. Wasserstoffperoxid-Lösung fiel eine farblose Substanz aus. Man kochte das Reaktionsgemisch auf einer Heizplatte 3 Min. lang, dabei löste es sich auf zu einer gelben, klaren Lösung, aus der beim Abkühlen feine, gelbe Nadeln ausfielen. Nach 12 Stdn. wurde VIIe abgesaugt. Man erhielt 50 mg (89 % d. Th.) vom Schmp. 275-280°. Ein Gemisch der nach a) und b) erhaltenen Substanzen zeigte keine Schmelzpunktsdepression und nur einen Fleck im Dünnschichtchromatogramm.

c) Aus VIh : 30 mg VIh wurden in einem kleinen Erlenmeyerkolben in 10 ml heißem Eisessig gelöst und zu der siedenden Lösung

10 Tropfen 40 prozent. Peressigsäure getropft. Man hielt 1 Min. im Sieden, dann ließ man 2 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Im Dünnschichtchromatogramm war ein neuer, intensiv blau fluoreszierender Fleck mit einem $R_F \sim 0,61$ entstanden, wobei das Ausgangsprodukt einen $R_F \sim 0,25$ aufwies mit dem Fließmittel Benzol/Eisessig 90+10. Zum Vergleich wurde VIIe mit aufgetragen und als identisch mit dem bei der Oxydation entstandenen Produkt erkannt.

2-(4'-Methoxycarbonyl-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid (VIIf) ⁵⁹⁾

11,5 g (0,043 Mol) VIIe wurden in einer Mischung aus 700 ml Methanol und 12 ml 48 prozent. Bortrifluoridätherat 8 Stdn. auf einem Infrabad unter Rückflußkühlung gekocht. Über Nacht ließ man die gelbe Lösung stehen, dann saugte man 9 g (75 % d. Th.) feine, gelbe Nadeln mit einem Schmp. von $195-197^\circ$ ab (Lit. ⁵⁹⁾ $195-197^\circ$). Die Mutterlauge wurde i. Vak. auf ca. 50 ml eingengt, daraus gewann man 1,9 g VIIf mit einem Schmp. von $187-190^\circ$. $R_F \sim 0,45$ mit Benzol/Eisessig 95+5 erkenntlich an der blauen Fluoreszenz unter der UV-Lampe.

Umsetzung von VIIf mit Hydrazin: 5 g (0,016 Mol) VIIf wurden mit 30 ml Hydrazin in einem 10 ml Spitzkolben unter Rückflußkühlung auf einem Wasserbad 6 Stdn. erhitzt. Beim Erkalten schied sich ein hellbraunes Produkt ab, das nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol 5 g wog und zwischen $224-226^\circ$ unter Bläseln schmolz. 0,5 g wurden aus 20 ml Glykolmonomethyläther kristallisiert und mit Äther gewaschen. Der Schmelzpunkt erniedrigte sich dabei auf $213-214^\circ$. Eine Kontrolle des Schmelzpunktes nach 14 Tagen ergab $211-212^\circ$,

nach weiteren zwei Wochen schmolz das Produkt bei 203-205°. Zur Analyse kam eine Probe vom Schmp. 213-214°.

2,500 mg Substanz: 4,963 mg CO₂ ; 1,132 mg H₂O.

3,001 mg Substanz (26,4°/760 Torr): 0,396 ml N₂.

Gef.: C 54,18 H 5,07 N 14,97

Für ein erwartetes Hydrazid VIIk (R = CO · NH · NH₂) berechnet sich:

C₁₅H₁₂N₂O₃S (300,28) C 59,99 H 4,03 N 9,33

Für ein Umsetzungsprodukt des Hydrazids mit einem weiteren Molekül Hydrazin berechnet sich:

C₁₅H₁₆N₄O₃S (332,33) C 54,20 H 4,83 N 16,8

Die Rückverwandlung des Produktes in die Carbonsäure VIIe wurde folgendermaßen bewiesen. 1,0 g Produkt wurden in 15 ml conc. Schwefelsäure gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 0,6 g Natriumnitrit in 10 ml Wasser unter Eiskühlung versetzt. Nach 15 Min. fügte man 100 ml Wasser hinzu und saugte den Niederschlag ab. Er wurde in einer kalt gesättigten Natriumcarbonat-Lösung gelöst. Die filtrierte Lösung säuerte man mit 2n-Salzsäure an. Nach dem Absaugen und Waschen des Niederschlages mit Wasser wurde er im Trockenschrank bei 100° getrocknet, er wog 0,4 g und schmolz um 242-278°, während reine VIIe zwischen 285-290° schmolz. Bei der Elementaranalyse konnte Schwefel nachgewiesen werden, jedoch kein Stickstoff.

Zur eindeutigen Identifizierung wurde der Methylester bereitet: 0,35 g des Niederschlages wurden mit 20 ml Methanol und 0,5 ml 48 prozent. Bortrifluoridätherat in einem 100 ml Rundkolben auf dem Infrabad unter Rückflußkühlung 8 Stdn. gekocht. Nach dem Abkühlen stellte man über Nacht in den Kühlschrank. Am anderen Morgen konnte

man 0,35 g hellbraune Nadeln mit einem Schmp. von 189-192° ab-
saugen. Im Dünnschichtchromatogramm zeigten sie einen Hauptfleck
mit $R_F \sim 0,45$ und Benzol/Eisessig 95+5, ebenso wie der Ester VIII.

2-(4'-Chlorformyl-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (VIIg)

5 g (17,5 mMol) VIIe wurden in einem 250 ml Rundkolben mit
100 ml über Chinolin und über Leinöl frisch destilliertem Thionyl-
chlorid 1 Stde. auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung gekocht,
dabei ging die Säure in Lösung. Das Thionylchlorid wurde i. Vak.
abdestilliert, die zurückbleibende Substanz wurde 2 mal mit je 100
ml Benzol gelöst und dieses wieder abgesaugt. Aus 60 ml Chlorben-
zol kristallisierten 4 g (75,5 % d. Th.) VIIg in feinen, gelben Schup-
pen vom Schmp. 219-222°. $R_F \sim 0,36$ mit Benzol/Eisessig 95+5
erkenntlich an der blauen Fluoreszenz im UV-Licht.
Zur potentiometrischen Chlorid-Gehaltsbestimmung ⁺⁾ wurden 85,68
mg (VIIg) in einem 250 ml Rundkolben mit einem Gemisch aus 50 ml
Wasser und 50 ml Alkohol 1 1/2 Stdn. unter Rückflußkühlung gekocht.
Nach dem Erkalten säuerte man mit 2n Salpetersäure an und bestimm-
te mit n/10 Silbernitrat-Lösung potentiometrisch den Chlorid-Gehalt.

85,68 mg Substanz: 3,03 ml n/10 $AgNO_3$.

$C_{15}H_9ClO_3S$ (304,76) Ber.: Cl = 11,6 %

Gef.: Cl = 12,5 %

Versuche zur Photodimerisation: 10 ml einer $3,29 \cdot 10^{-3}$ mo-
laren Lösung von VIIg in Benzol wurden in zwei Quarzküvetten mit
eingeschliffenem Glasstopfen in einem Spektralfluorometer mit einer
Quecksilberdampflampe bestrahlt. Bei einer Eintrittsspaltbreite von

+) Diese Bestimmung wurde von Herrn stud. pharm. J. Bettge
durchgeführt.

3 mm hatten sich nach 170 Min. an der der UV-Lampe zugewandten Seite der bestrahlten Küvette nadelförmige Kristalle ausgeschieden, welche vermutlich ein Dimerisationsprodukt darstellten. Die Fluoreszenz hatte zugenommen, da die Lösung durch Ausfällen des dimeren Produktes verdünnt wurde und die Konzentrationslöschung nicht mehr so stark in Erscheinung trat. Die unbestrahlte Vergleichsküvette zeigte keine Veränderung ihres Inhaltes!

Hydrierung von VIIg : 0,2 g (0,66 mMol) (VIIg) wurden in 5 ml Dimethylformamid unter Zusatz von 0,1 g K u h n -Katalysator ¹⁵⁾ in einer P a r r -Hydrierapparatur bei 3 atü 2 Stdn. hydriert. Über eine 3 cm hohe Schicht von Celite 501 wurde abgesaugt und das Filtrat in 50 ml Wasser gegossen. Aus der klaren Lösung kristallisierten nach ca. 2 Stdn. 50 mg sternchenförmiger Kristalle mit einem Schmp. von 254-257⁰, die vermutlich 2-(4'-Carboxyphenyl)-2.3-dihydro-thionaphthen-1.1-dioxid darstellten. Die Beilsteinprobe verlief negativ. Im IR-Absorptionsspektrum war eine starke Bande für C=O bei 7,9 μ zu erkennen!

4,255 mg Substanz: 9,66 mg CO₂ ; 1,65 mg H₂O.

C ₁₅ H ₁₂ O ₄ S (288,33)	Ber. : C = 62,49 %	H = 4,19 %
	Gef. : C = 61,96 %	H = 4,34 %

2-(4'-Carbamoyl-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid (VIIi)

0,1 g (0,329 mMol) VIIg wurden in einem 100 ml Erlenmeyerkolben in 10 ml Aceton gelöst und mit 20 ml 25 Prozent. Ammoniaklösung versetzt. Die gelbgefärbte Lösung wurde nach 2 Stdn. in 300 ml kaltes Wasser gegossen, wobei 0,1 g eines amorphen Produktes ausfielen, die aus 10 ml n-Butanol kristallisierten. Man erhielt 60

mg (64,2 % d. Th.) VIII als feine, gelbe Nadeln, die bei 284-286^o schmolzen. $R_F \sim 0,41$ mit Benzol/Eisessig 90+10 erkenntlich an der blauen Fluoreszenz im UV-Licht.

2,987 mg Substanz: 6,844 mg CO₂ ; 1,068 mg H₂O.

C ₁₅ H ₁₁ NO ₃ S (285,3)	Ber.: C = 63,15 %	H = 3,88 %
	Gef.: C = 63,53 %	H = 4,00 %

4-[Thionaphtheryl-(2')]-benzoesäurehydrazid (VIh)

0,62 g (2,31 mMol) VI f wurden mit 20 ml Hydrazin 1 Stde. am Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten saugte man 0,62 g (100 % d. Th.) feine, farblose Nadeln ab. Aus 70 ml Chlorbenzol wurde kristallisiert. Man erhielt so 0,22 g (35,5 % d. Th.) gelblicher, feiner Nadeln, die sich zwischen 264-266^o unter Bläseln zersetzen. Die Schmelze erstarrte wieder und schmolz erneut bei 360^o C. Beim trocknen Erhitzen entwich Ammoniak. $R_F \sim 0,12$ mit Benzol/Eisessig 95+5 erkenntlich an blauer Fluoreszenz.

1,482 mg Substanz: 3,637 mg CO₂ ; 0,612 mg H₂O.

C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O S (268,35)	Ber.: C = 67,14 %	H = 4,51 %
	Gef.: C = 66,97 %	H = 4,62 %

N-Isopropyliden-N'-[4-(thionaphtheryl-(2')-1',1'-dioxid)-benzoesäure]-hydrazid (VIIk)

0,2 g (0,657 mMol) VII g wurden in einem 50 ml Erlenmeyerkolben in 20 ml Aceton gelöst. Zu der erkalteten Lösung gab man eine Mischung aus 1 ml Hydrazin und 4 ml Aceton. Zwei Tage ließ

man bei Raumtemperatur stehen. Dann nutschte man 0,15 g eines gelben Produktes ab, das ab 230° sinterte, bei 270° bläselte und bei 320° schmolz. Die Mutterlauge goß man in 100 ml kaltes Wasser, so daß man nochmals 0,17 g um $268-270^{\circ}$ schmelzendes Produkt erhielt. Beide Produkte wurden getrennt aus Chlorbenzol umgelöst. Aus 0,15 g in 20 ml erhielt man 35 mg vom Schmp. $227-228^{\circ}$; aus 0,17 g in 25 ml erhielt man 40 mg vom Schmp. $225-228^{\circ}$, insgesamt 75 mg (33 % d. Th.). Eine Säulenchromatographie an Aluminiumoxid mit Benzol/Eisessig 9+1 führte zu keinem höherschmelzenden Produkt. In der Elementaranalyse wurde sowohl Schwefel als auch Stickstoff gefunden. Beim trocknen Erhitzen entwich kein Ammoniak, was mit Lackmuspapier nachgewiesen wurde. Das Produkt fluoreszierte in Chlorbenzol gelöst im neutralen Medium nicht, säuerte man mit Essigsäure an, trat intensiv blaue Fluoreszenz auf.

4,238 mg Substanz: 9,81 mg CO_2 ; 1,80 mg H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$	(340,40)	Ber.:	C = 63,51 %	H = 4,74 %
		Gef.:	C = 63,17 %	H = 4,75 %

N-[4-Thionaphthenyl-(2')-benzoesäure]-N'-[4-(thionaphthenyl-(2')-1',2'-dioxid)-benzoesäure]-hydrazid (VIII)

0,1 g (0,372 mMol) VIh wurden in einem 50 ml Erlenmeyerkolben in 20 ml Chlorbenzol gelöst. Zu der siedenden Lösung gab man 0,15 g (0,493 mMol) VIIg. Es bildete sich sofort ein hellgelber Niederschlag, der nach dem Erkalten abgenutscht wurde. Bei 80° getrocknet ergaben sich 0,15 g vom Schmp. $300-306^{\circ}$. Nach dem Verdunsten des Chlorbenzols erhielt man nochmals 50 mg. Die 0,15 g wurden aus 20 ml Glykolmonomethyläther kristallisiert. Man erhielt

70 mg hellgelbe, feine Nadeln vom Schmp. 304-306⁰. Die Mutterlauge wurde auf 10 ml eingeeengt, daraus erhielt man noch weitere 50 mg vom Schmp. 300-306⁰. $R_F \sim 0,45$ mit Benzol/Eisessig 90+10, nicht fluoreszierend.

4,384 mg Substanz: 10,72 mg CO₂ ; 1,33 mg H₂O.

C ₃₀ H ₂₀ N ₂ O ₄ S ₂ (536,64)	Ber.: C = 67,09 %	H = 3,75 %
	Gef.: C = 66,73 %	H = 3,39 %

6-Nitro-2-(4'-cyano-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (IX)

5 g (18,7 mMol) VIId wurden in einem 100 ml Erlenmeyerkolben in 50 ml rauchender Salpetersäure, d=1,42, kalt gelöst und nach 6 Min. in 1 l Wasser gegossen. Das ausgefallene, gelbe Produkt wurde abgenutscht und bei 80⁰ im Trockenschrank getrocknet. Die erhaltenen 5,45 g (93,6 % d.Th.) wurden aus 400 ml Eisessig kristallisiert. Man erhielt 3 g (51,5 % d.Th.) gelbes, feinkristallines IX vom Schmp. 318-322⁰. Eine weitere Kristallisation aus Dimethylformamid ergab einen Schmp. von 316-318⁰ (Lit.⁵⁹⁾ 316-318⁰).

3,097 mg Substanz: 0,227 ccm N₂ , (757 Torr. 27,1⁰)

C ₁₅ H ₈ N ₂ O ₄ S (312,28)	Ber.: N = 8,97 %
	Gef.: N = 8,30 %

6-Amino-2-(4'-cyano-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid (X)

1,5 g (4,8 mMol) IX wurden in 150 ml Eisessig in einem 500 ml Erlenmeyerkolben unter Erhitzen auf der Heizplatte suspendiert. Zu der Suspension gab man 18 g (0,1 Mol) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 75 ml konz. Salzsäure und kochte 10 Min. Aus der gelben Lösung schieden sich nach dem Erkalten und 10-stündigem Stehen im Kühlschrank gelbe, feinkörnige Kristalle aus. Diese wurden abgesaugt und mit 5 ml 4n Natronlauge in einem Mörser angeteigt und mit weiteren 100 ml 4n-Natronlauge in ein Becherglas gespült. Es wurde 5 Min. lang auf 50° erwärmt, um das Hexachlorostannat zu zersetzen. Danach wurden 0,6 g (44,5 % d. Th.) orangegelbe, freie Base abfiltriert, die zwischen $270-276^\circ$ schmolz. Aus 20 ml Eisessig kristallisiert erhielt man 0,4 g (29,6 % d. Th.) X in roten Schuppen vom Schmp. $268-274^\circ$. $R_F \sim 0,39$ mit Benzol/Eisessig 80+20, erkenntlich an der orangen Fluoreszenz unter der UV-Lampe.

5,517 mg Substanz: 0,472 ccm N_2 . (27° / 742 Torr).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (282,26)

Ber.: N = 9,92 %

Gef.: N = 9,52 %

Umsetzung von 2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxid mit Hydrazin

1,5 g (6,2 mMol) 2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxid wurden in 2 ml (ca. 50 mMol) Hydrazin kalt gelöst. Aus der braunen Lösung fielen nach kurzer Zeit bräunliche Kristalle aus, die aus Chlorbenzol umkristallisiert zwischen $130-144^\circ$ unter Zersetzung schmolzen und nicht in Lösung fluoreszierten. Bei der Lassaigne-Probe wurde Stickstoff und Schwefel nachgewiesen. $R_F \sim 0,53$ mit Benzol/Eisessig 95+5 ; $R_F \sim 0,22$ von 2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxid.

5,612 mg Substanz: 0,472 ml N₂ (27°/742 Torr).

C₁₄H₁₀O₂S + N₂H₄ (274, 29) Ber.: N = 10, 21 %
Gef.: N = 9, 34 %

Umwandlung der beiden Methyl-Gruppen in 2-(3'.4'-Dimethyl-phenyl)-thionaphthen

2-(3'-Methyl-4'-dibrommethyl-phenyl)-thionaphthen (XII)
und 2-(3'-Brommethyl-4'-dibrommethyl-phenyl)-thionaphthen (XIII)

12 g (0,05 Mol) 2-(3'.4'-Dimethyl-phenyl)-thionaphthen ^{3b)}
wurden mit 35,5 g (0,2 Mol) frisch aus Eisessig kristallisiertem
N-Brom-succinimid in einem Porzellanmörser verrieben und in
300 ml über Phosphor(V)-oxid getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff
nach Zusatz von 500 mg Dibenzoylperoxid 3 Stdn. am Rückfluß ge-
kocht. Noch heiß wurde vom abgeschiedenen Succinimid abfiltriert.
Das Lösungsmittel ließ man an der Luft in einer Porzellanschale ver-
dunsten. Man erhielt 19 g bei 133-137° schmelzendes Rohprodukt
von XII, das aus 30 ml Benzol kristallisiert 11,0 g (55,3 % d. Th.)
mit einem Schmp. von 137-140° ergab. R_F ~ 0,62 mit Benzol, er-
kenntlich nach Besprühen mit Natrium-Fluoreszeinlösung. Zur po-
tentiometrischen Bromid-Gehaltsbestimmung wurden 2,3 g Rohpro-
dukt aus 10 ml Benzol kristallisiert; man erhielt 0,9 g XII in farb-
losen Kristallen mit einem Schmp. von 143-145°. 139 mg wurden in
30 ml absolutem Äthanol unter Zusatz von 1 g wasserfreiem Natrium-
acetat 3 Stdn. unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbad gekocht ⁷⁰⁾.

Nach dem Erkalten säuerte man mit 6 n Salpetersäure an und titrierte mit n/10 AgNO_3 -Lösung.

139 mg Substanz: 6,82 ml n/10 AgNO_3 .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{S}$ (396,17) Ber.: Br = 40,34 %

Gef.: Br = 39,23 %

Der bei der potentiometrischen Gehaltsbestimmung entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und bei 100° getrocknet. Mit 3 ml Alkohol wurde extrahiert. Darin ist Silberbromid nur zu $8,7 \cdot 10^{-9}$ Mol/l bei 25° löslich⁶¹⁾. Nach Verdunsten des Alkohols an der Luft blieb ein hellgelbes Produkt zurück, das zwischen 77-80° schmolz. Im Dünnschichtchromatogramm trat keine Löschung der Fluoreszenz beim Besprühen mit einer Natrium-Fluoreszeinlösung unter der UV-Lampe ein. $R_F \sim 0,31$ mit Benzol/Eisessig 95+5, schwach blau fluoreszierend. Das Produkt verbrannte an einem Kupferdraht in der Flamme des Bunsenbrenners nicht mit für Kupferhalogenide typisch grüner Flamme. Nach diesen Untersuchungsergebnissen war anzunehmen, daß keine Kernbromierung eingetreten war.

Zur Kontrolle der potentiometrischen Titration wurden 159,1 mg aus Methanol kristallisiertes ω -Bromacetophenon mit einem Schmp. von 49-50° (Lit.⁶²⁾ 50°) gleichzeitig wie die Analysenprobe behandelt und titriert.

159,1 mg Substanz: 7,91 ml n/10 AgNO_3 .

$\text{C}_8\text{H}_7\text{BrO}$ (199,06) Ber.: Br = 40,16 %

Gef.: Br = 39,7 %

In einem weiteren Versuch wurden 2,3 g Rohprodukt aus 10 ml Benzol kristallisiert. Man erhielt 0,9 g farbloser Kristalle mit einem Schmp. von 143-145°. Diese wurden aus 30 ml Cyclohexan kristallisiert, man erhielt 0,7 g mit einem Schmp. von 150-151,5°. Aus 2 ml Chlorbenzol ein weiteres Mal kristallisiert, ergab einen Schmp.

von 148-150°. Danach wurde noch einmal aus 10 ml Cyclohexan umkristallisiert. Man erhielt 0,15 g XIII in farblosen Kristallen mit einem Schmp. von 152-154°.

4,291 mg Substanz: 6,37 mg CO₂ ; 0,89 mg H₂O.

C₁₆H₁₂Br₂S (396,17) Ber.: C = 48,50 % H = 3,05 %

C₁₆H₁₁Br₃S (475,08) Ber.: C = 40,45 % H = 2,33 %

Gef.: C = 40,51 % H = 2,32 %

Es mußte angenommen werden, daß man durch das viermalige Kristallisieren ein tribromiertes Produkt mit einer Dibrommethyl- und einer Brommethyl-Gruppe herauskristallisiert hat, und daß dieses tribromierte Produkt wahrscheinlich noch von monobromiertem Produkt als Beimengung in dem Rohprodukt XII begleitet war, während Ausgangsmaterial dem Dünnschichtchromatogramm nach nicht mehr vorhanden war.

2-(3'-Methyl-4'-formyl-phenyl)-thionaphthen (XIV)

20 g (0,05 Mol) Rohprodukt von XII wurden mit einer Lösung von 30 g (0,22 Mol) Hexamethylentetramin in 200 ml Chloroform eine 3/4 Stde. auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung gekocht. Es bildete sich dabei ein dicker, gelber Brei, der nach dem Absaugen und Waschen mit Chloroform 25,6 g Hexamethylentetraminsalz ergab, das sich zwischen 130-133° zersetzte. Dieses wurde mit 600 ml 60 prozent. Essigsäure 1 1/2 Stdn. am Rückfluß im Luftbad gekocht. Nach dem Erkalten goß man in 2 l Wasser. Der dabei entstehende Niederschlag wurde bei 3000 Umdrehungen pro Minute abzentrifugiert und auf einem Tonteller getrocknet. Man erhielt 8,8 g (69 % d. Th.) hellgelbes Rohprodukt von XIV mit einem Schmp. von 120-128°. Für eine Analysenprobe wurden 0,5 g Rohprodukt aus 30

ml Alkohol kristallisiert. Man erhielt 0,12 g hellgelbe, feine Nadeln mit einem Schmp. von 140-142°. Eine weitere Kristallisation aus 4 ml n-Butanol ergab keine höher schmelzende Substanz.

$R_F \sim 0,81$ mit Benzol/Eisessig 95+5, erkenntlich an einem hellgelben, nicht fluoreszierenden Fleck.

4,116 mg Substanz: 11,45 mg CO₂ ; 1,84 mg H₂O.

C ₁₆ H ₁₂ OS (252,33)	Ber.: C = 76,15 %	H = 4,79 %
	Gef.: C = 75,92 %	H = 5,00 %

2.4-Dinitrophenylhydrazon von XIV: Die Mutterlauge der ersten Kristallisation aus 30 ml Alkohol wurde mit 5 ml einer 2.4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung⁶³⁾ versetzt. Nach 2 Stdn. wurde der rote Niederschlag abgesaugt und mit Äther gewaschen. Nach dem Trocknen bei 80° im Trockenschrank wurde er aus ca. 10 ml Dimethylsulfoxid umgelöst. Das daraus erhaltene, rote, amorphe Pulver schmolz ab 273° sehr schleppend. Dieses aus Glycolmonomethyläther umgelöst ergab einen Schmp. von 270-272°. Das so erhaltene Produkt wurde aus Dimethylformamid kristallisiert. Man erhielt rote, glänzende Schuppen mit einem Schmp. von 270-272°.

3,775 mg Substanz: 0,447 ml N₂ (26° / 748 Torr).

C ₂₂ H ₁₆ N ₄ O ₄ S (432,45)	Ber.: N = 12,97 %
	Gef.: N = 13,31 %

Versuche zur Darstellung von 2-(3'.4'-Dicarboxy-phenyl)-thionaphthen

Das Rohprodukt von XII wurde nach der S o m m e l e t - Reaktion ⁶⁴⁾ sowie nach einer Analogievorschrift zu R. L. L e t z i n g e r ⁶⁵⁾ mit Silbernitrat in Dioxan/Wasser umgesetzt und nach der Formiat-Methode analog M. V o l l a t h ⁶⁶⁾; die bei diesen Versuchen angefallenen Reaktionsprodukte wurden in Aceton mit Kaliumpermanganat oder in Eisessig mit Peressigsäure oxydiert, ohne daß dabei das 2-(3'.4'-Dicarboxy-phenyl)-thionaphthen bzw. dessen 1.1-Dioxid isoliert werden konnte.

Auch eine direkte Oxydation der Methylgruppen in 2-(3'.4'-Dimethyl-phenyl)-thionaphthen mit Kaliumdichromat in wäßriger Lösung im Autoklaven bei 250⁰ und 50 atü ⁶⁷⁾ gelang nicht; eine direkte Oxydation des Rohproduktes XII wurde nicht versucht.

2-(3'-Methyl-4'-carboxy-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid (XV)

3,2 g (12,8 mMol) einmal aus Alkohol kristallisierter XIV mit einem Schmp. von 132-139⁰ wurden in 0,2 l Aceton gelöst. Nach Zusatz von 8 g (50,5 mMol) Kaliumpermanganat wurde in einer 1/2 l Schliffstopfenflasche bei Raumtemperatur 24 Stdn. geschüttelt. Dann nutschte man vom Niederschlag ab und wusch mit Aceton. Die vereinigten, violettgefärbten, acetonischen Lösungen wurden mit Alkohol entfärbt und filtriert. Nach dem Verdunsten des Acetons erhielt man einen farblosen Rückstand. Der Niederschlag wurde in 0,3 l Wasser suspendiert und das Mangandioxid durch Einleiten von Schwefeldioxid gelöst. Aus der Suspension nutschte man einen farblosen Niederschlag ab, der mit dem Rückstand aus Aceton vereinigt 2,5 g (73 % d. Th.) farbloses, rohes 2-(3'-Methyl-4'-carboxy-phenyl)-thionaphthen ergab, welches nicht rein dargestellt, sondern gleich

oxydiert wurde. Dazu löste man 0,5 g in 50 ml Eisessig und versetzte bei 30° mit 25 ml (0,125 Mol) 40 prozent. Peressigsäure. Bei Raumtemperatur ließ man 24 Stdn. stehen. Dabei schieden sich feine, hellgelbe Kristalle ab, die nach dem Absaugen 0,25 g XV mit einem Schmp. von 273-275° ergaben. Aus 5 ml Ameisensäure umkristallisiert, änderte sich der Schmelzpunkt nicht. $R_F \sim 0,66$ in Benzol/Eisessig 95+5, erkenntlich an einer hellblauen Fluoreszenz unter der UV-Lampe.

UV-Absorption in n-Butanol:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{\max} &= 29,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}, \quad \epsilon = 13 \cdot 10^3; & \tilde{\nu}_{\min} &= 36,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}, \\ \epsilon &= 4,2 \cdot 10^3; & \tilde{\nu}_{\max} &= 39,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}, \quad \epsilon = 19,2 \cdot 10^3. \end{aligned}$$

4,031 mg Substanz: 9,33 mg CO₂; 1,43 mg CO₂.

$C_{16}H_{12}O_4S$ (300,34)	Ber.: C = 63,98 %	H = 4,03 %
	Gef.: C = 63,16 %	H = 3,97 %

Die UV-Absorption unterschied sich kaum von der der Substanz VIIe, so daß man der Carboxyl-Gruppe die 4-Stellung zuschreiben kann.

Die direkte Oxydation mit Peressigsäure bewährte sich nicht: 1,8 g (7,15 mMol) Rohprodukt XIV wurden in 50 ml Eisessig heiß gelöst und nach dem Erkalten die Lösung filtriert. Nach Zugabe von 50 ml 40 prozent. Peressigsäure (0,25 Mol) wurde gut verschlossen 3 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Danach goß man in 0,5 l Wasser und nutschte den Niederschlag ab. Bei 80° im Trockenschrank getrocknet erhielt man 1,1 g eines hellgelben Produktes mit einem Schmp. von 190-200°. Das Kristallisat aus 20 ml Ameisensäure schmolz bei 213-215°. Zwei Flecke mit Benzol/Eisessig 95+5 mit $R_F \sim 0,55$, gelb fluoreszierend und mit $R_F \sim 0,70$, blau fluoreszierend unter der UV-Lampe, vermutlich XV.

3. 4-Dibrom -acetophenon ⁶⁸⁾

55 g (0,388 Mol) wasserfreies Aluminiumchlorid wurden in einem 250 ml Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler mit aufgesetztem Calciumchloridrohr und Tropftrichter auf einem Infrabad auf ca. 60° unter Rühren erwärmt. 33,4 g (0,168 Mol) 4-Bromacetophenon ⁶⁹⁾ wurden in dem Tropftrichter durch Fächeln mit kleiner Flamme des Bunsenbrenners geschmolzen und danach innerhalb einer 1/2 Stde. zu dem vorgeheizten AlCl_3 getropft. Es bildete sich dabei eine braune, flüssige Anlagerungsverbindung. Nachdem das Infrabad auf 90° gestellt worden war, tropfte man aus einem anderen Tropftrichter, dessen Hahn mit Siliconfett geschmiert war, innerhalb von 15 Min. 32,2 g (0,400 Mol) Brom hinzu und rührte mit einem kräftigen Motor danach 5 Stdn. Es bildete sich eine immer zäher werdende, dunkelbraune Masse, die auf ca. 1 l Eiswasser gegossen wurde, dem man 50 ml conc. Salzsäure zugesetzt hatte. Die in dem Kolben verbleibenden Reste wurden mit Eis zersetzt. Die vereinten Suspensionen wurden 3 mal mit je 0,2 l Äther ausgeschüttelt, die vereinigten ätherischen Lösungen 2 mal mit je 0,2 l kalt gesättigter Natriumbicarbonatlösung und danach einmal mit 0,5 l Wasser gewaschen. Über Nacht wurde der Äther mit Natriumsulfat getrocknet, dann destillierte man ihn i. Vak. ab. Man erhielt 42,1 g eines dunkelbraunen, festen Produktes mit einem Schmp. von 75-80° (Lit. ⁶⁸⁾ 89-90°). Aus 300 ml Cyclohexan unter Zusatz von 5 g Aktivkohle wurde kristallisiert. Man erhielt 23,4 g (50,5 % d. Th.) feine, hellbraune Nadeln mit einem Schmp. von 83-88°. $R_F \sim 0,66$ mit Benzol/Eisessig 95+5, erkenntlich nach Besprühen mit Natrium-Fluoreszeinklösung durch Löschung der Fluoreszenz unter der UV-Lampe.

ω-Brom-3,4-dibrom-acetophenon

27,8 g (0,1 Mol) 3,4-Dibrom-acetophenon⁶⁸⁾ wurden in 70 ml Eisessig in einem 500 ml Weithals-Erlenmeyerkolben auf der Heizplatte unter Erwärmen gelöst. Zu dieser Lösung gab man 16 g (0,2 Mol) Brom. Nach kurzer Zeit begann die Lösung zu siedern, wobei HBr entwich. Nach dem Erkalten goß man auf 500 ml Eiswasser. Es fiel zunächst ein öliges Produkt aus, das im Kühlschrank über Nacht fest wurde. Nach dem Absaugen wusch man 2 mal mit je 100 ml Wasser, 2 mal mit je 100 ml kalt gesättigter Natriumbicarbonatlösung und zum Schluß wieder 2 mal mit je 100 ml Wasser. Auf einem Tonteller trocknete man im Abzug. Man erhielt 32,5 g eines hellbraunen Produktes vom Schmp. 46-55°. Das Rohprodukt wurde in 0,5 l einer Mischung aus Cyclohexan/Petroläther 1+1 unter Zusatz von Kohle kristallisiert. Man erhielt 17,7 g (49,7 % d. Th.) feine, farblose Nadeln mit einem Schmp. von 62-64°. $R_F \sim 0,76$ mit Benzol/Eisessig 95+5, erkenntlich nach Besprühen mit Natrium-Fluoreszeinlösung durch Löschung der Fluoreszenz unter der UV-Lampe. Zu einer Analysenprobe wurde ein weiteres Mal aus Cyclohexan/Petroläther 1+1 umkristallisiert.

259,2 mg (bzw. 212,3 mg) Substanz wurden in einem 100 ml Rundkolben in 25 ml absolutem Äthanol gelöst und nach Zusatz von 1 g wasserfreiem Natriumacetat unter Rückflußkühlung 3 Stdn. auf dem Infrabad gekocht⁷⁰⁾. Nach dem Erkalten säuerte man mit konz. Salpetersäure (d=1,42) an und titrierte mit n/10 Silbernitratlösung.

259,2 mg (bzw. 212,3 mg) Substanz: n/10 AgNO₃ : 7,05 ml (bzw. 5,95 ml)

C₈H₅Br₃O (356,88)

Ber.: (-CH₂·)Br 22,4 %

Gef.: (-CH₂·)Br 21,8 % (bzw. 22,4 %)

2-(3', 4'-Dibrom-phenyl)-thionaphthen (XVI)

3,56 g (0,01 Mol) ω -Brom-3,4-dibrom-acetophenon wurden in 10 ml Methanol suspendiert und mit einer Lösung von 0,46 g (0,02 Mol) metallischem Natrium in 10 ml Methanol, der man 1,1 g (0,01 Mol) Thiophenol zugegeben hatte, bei -15° in einer Eis-Kochsalzmischung vereinigt. Es bildete sich dabei eine hellgelbe Lösung, aus der nach 3-5 Min. ein feines, farbloses Produkt ausfiel. Bei -15° wurde 2 Stdn. gerührt, dann wurde abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Man erhielt 2,3 g (59,5 % d. Th.) Phenyl-(3',4'-dibrom-phenacyl)-sulfid vom Schmp. $59-61^{\circ}$, dessen Gemisch mit dem Ausgangsmaterial bei $38-45^{\circ}$ schmolz. Die Mutterlauge wurde auf $1/3$ ihres Volumens eingeeengt; daraus fiel nochmals 0,2 g aus. $R_F^{\sim}$ 0,44 mit Benzol/Chloroform 1+1, erkenntlich nach Besprühen mit Natrium-Fluoreszeinlösung durch Löschung der Fluoreszenz unter der UV-Lampe.

Ringschlußversuche mit dem Phenyl-(3',4'-dibrom-phenacyl)-sulfid in Chlorbenzol mit $AlCl_3$ bei 120° während 2 und 6 Stdn. ergaben ein Produkt, das im Dünnschichtchromatogramm rot fluoreszierte. Ein Ringschlußversuch in Polyphosphorsäure bei 190° während 2 Stdn. ergab ein chromatographisch gereinigtes Produkt vom Schmp. $80-82^{\circ}$ mit $R_F^{\sim}$ 0,72 in Cyclohexan/ CCl_4 1+1, welches die Fluoreszenz von Natriumfluoreszein löschte, und dessen langwellige UV-Absorptionskante bei $320 m\mu$ lag mit $\epsilon = 11,5 \cdot 10^3$ für die langwelligste Bande.

4,328 mg Substanz: 7,36 mg CO_2 ; 0,82 mg H_2O .

$C_{14}H_8Br_2S$ (368,11)

Ber.: C = 45,68 % H = 2,19 %

Gef.: C = 46,41 % H = 2,12 %

b) Verbindungen mit über Äthylenbrücken verknüpften aromatischen Ringen

[Thionaphthenyl-(2)-methyl-1.1-dioxid]-triphenyl-phosphoniumchlorid(XVII)

4 g (0,018 Mol) 2-Chlormethyl-thionaphthen-1.1-dioxid ⁷¹⁾ und 5,5 g (0,021 Mol) aus 96 prozent. Äthanol umgelöstes Triphenylphosphin wurden in 50 ml Benzol unter Rühren auf dem Wasserbad 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das ausgefallene Salz wusch man auf der Nutsche mehrmals mit Äther. Zur Reinigung löste man in 30 ml Alkohol auf und fällte das Salz durch Zusatz von Äther wieder aus. Es wurden 6,4 g (71,8 % d. Th.) farbloser, glänzender Kristalle vom Schmp. 203-206° erhalten.

111,2 mg (109,9 mg) Substanz: 2,22 ml (2,28 ml) n/10 AgNO₃.

C₂₇H₂₂ClO₂PS (476,97) Ber.: Cl = 7,4 %

Gef.: Cl = 7,0 (7,3) %

trans-1-[Thionaphthenyl-(2)-1.1-dioxid]-2-phenyl-äthylen (XVIII)

2,3 g (4,83 mMol) XVII und 1 g (9,45 mMol) frisch destillierter Benzaldehyd wurden in einem 250 ml Dreihalskolben unter Rühren in 5 ml Methanol gelöst. Dazu tropfte man langsam 5 ml einer 1 molaren Natriummethylat-Lösung und rührte 1 Stde. Danach saugte man ein hellbraunes Produkt ab, wusch es mit Methanol nach und trocknete es bei 80° im Trockenschrank. Man erhielt 0,55 (44,5 % d. Th.) vom Schmp. 184-186°. Es wurde 2 mal aus je 80 ml Methanol und 1 mal aus 60 ml Isopropanol bis zu einem konstanten Schmp.

von 187-187,5° kristallisiert. $R_F \sim 0,39$ mit Benzol, blau fluoreszierend.

UV-Absorption in n-Butanol:

$$\tilde{\nu}_{\max} = 28 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}, \quad \epsilon = 27,1 \cdot 10^3; \quad \tilde{\nu}_{\min} = 35 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}, \\ \xi = 3,8 \cdot 10^3.$$

2,634 mg Substanz: 6,888 mg CO₂ ; 1,079 mg H₂O.

C ₁₆ H ₁₂ O ₂ S (268,34)	Ber.: C = 71,62 %	H = 4,50 %
	Gef.: C = 71,36 %	H = 4,58 %

trans-1-[Thionaphthenyl-(2)-1,1-dioxid]-2-(3,4-dimethoxy-phenyl)-äthylen (XIX)

2,3 g (4,83 mMol) XVII wurden mit 1,0 g (6,2 mMol) aus Ligroin unter Zusatz von Kohle kristallisiertem Veratrumaldehyd unter Rühren in 10 ml Methanol gelöst und 5,5 ml einer 1 m Natriummethylatlösung zugetropft. Nach 1 Stde. Rühren wurden 1,2 g (84 % d. Th.) eines gelblich grünen Pulvers abgenutscht, das nach dem Trocknen bei 60° zwischen 108-111° schmolz. Dreimal wurde aus je 70 ml Methanol und einmal aus 50 ml Isopropanol kristallisiert. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz lag bei 140-142°.

UV-Absorption in n-Butanol: $R_F \sim 0,54$ mit Chloroform, blau fluoreszierend.
 $\tilde{\nu}_{\max} = 26,4 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \quad \xi = 14,8 \cdot 10^3$

2,993 mg Substanz: 7,217 mg CO₂ ; 1,255 mg H₂O.

C ₁₈ H ₁₆ O ₄ S (320,384)	Ber.: C = 65,84 %	H = 4,91 %
	Gef.: C = 65,80 %	H = 4,69 %

trans-1-[Thionaphthenyl-(2)-1,1-dioxid]-2-[furyl-(2)]-äthylen (XX)

4,0 g (8,4 mMol) XVII und 1,0 g (10,4 mMol) unter 15 Torr bei 58° destilliertes Furfural wurden unter Rühren in 5 ml Methanol gelöst. Dazu tropfte man langsam 10 ml einer 1 m Natriummethylatlösung. Nach 1 Stde. Rühren nutschte man 1,55 g (68,7 % d. Th.) eines amorphen, gelben Produktes vom Schmp. 181-183° ab. Es wurde aus 80 ml Methanol sowie aus 50 ml Isopropanol unter Zusatz von Carboraffin und einmal aus 50 ml Isopropanol kristallisiert. Man erhielt hellgelbe Kristalle vom Schmp. 190-191°. $R_F \sim 0,83$ mit Chloroform, fluoreszierend.

UV-Absorption in Methanol:

$$\tilde{\nu}_{\max} = 26,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \quad \epsilon = 15,7 \cdot 10^3.$$

2,944 mg Substanz: 7,046 mg CO₂ ; 1,079 mg H₂O.

C ₁₄ H ₁₀ O ₃ S (258,29)	Ber.: C = 65,10 %	H = 3,90 %
	Gef.: C = 65,32 %	H = 4,10 %

trans-1-[Thionaphthenyl-(2)-1,1-dioxid]-2-(4-dimethylamino-phenyl)-äthylen (XXI)

3,0 g (6,3 mMol) XVII und 1,3 g (8,7 mMol) aus Wasser umkristallisierter p-Dimethylamino-benzaldehyd wurden in einem 250 ml Dreihalskolben in 10 ml Methanol unter Rühren gelöst und 6,2 ml einer 1 m Natriummethylatlösung dazugetropft. Nach 1 Stde. Rühren wurde eine rote Substanz abgewogen und mit 5 ml Methanol gewaschen. Das lufttrockene Produkt wurde in 100 ml Benzol gelöst und an Aluminiumoxid chromatographiert, wobei mit einem für eine Mischung aus Benzol/Chloroform 1+1 eluiert wurde. Die Lösung in Petroleumäther wurde auf ca. 40 ml eingedunstet. Daraus kristallisierte ein hellrotes Produkt aus. Es wurde 1 mal aus je 5 ml Glykolläthyl-

äther kristallisiert. Man erhielt 0,5 g (25,5 % d. Th.) hellrote Kristalle mit einem Schmp. von 266-268°. $R_F \sim 0,55$ mit Chloroform, gelbgrün fluoreszierend.

UV-Absorption in n-Butanol:

$$\tilde{\nu}_{\max} = 23,0 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \quad \epsilon = 25,4 \cdot 10^3; \quad \tilde{\nu}_{\min} = 28,10^3 \text{ cm}^{-1}; \\ \epsilon = 6,8 \cdot 10^3.$$

4,062 mg Substanz: 10,25 mg CO₂ ; 1,96 mg H₂O.

C₁₈H₁₇NO₂S (311,4)

Ber.: C = 69,42 % H = 5,50 %

Gef.: C = 68,86 % H = 5,40 %

2-Formyl-thionaphthen

6,5 g (30 mMol) 2-Hydroxymethyl-thionaphthen²¹⁾ löste man in einer 200 ml Glasstöpselflasche in 65 ml Chloroform und kühle die Lösung in Wasser. Zu dieser Lösung gab man 33,0 g frisch gefällten Braunstein²²⁾. Es setzte eine heftige Reaktion ein, wobei das Chloroform zu sieden begann. Als die Temperatur auf ca. 30° gesunken war, schüttelte man 6 Stdn. auf einer Schüttelmaschine. Vom Braunstein nutschte man über eine Schicht von Celite 501 ab. Die klare, braune Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgedunstet. Es blieb ein braunes Öl zurück, das nach Benzaldehyd roch und mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung⁶³⁾ einen roten Niederschlag ergab. Das Öl wurde in 10 ml Alkohol gelöst und mit 100 ml einer wäßrigen, kalt gesättigten Natriumbisulfid-Lösung kräftig geschüttelt. 1/2 Stde. ließ man danach ruhig stehen, saugte dann das kristalline Additionsprodukt ab, wusch 3 mal mit je 10 ml Äther nach und trocknete bei 40° im Trockenschrank. Zu der wässerigen Lösung des Additionsproduktes gab man eine wässrige, kalt gesättigte Natriumcarbonat-Lö-

sung im Überschuß hinzu. Aus der zunächst milchig trüben Lösung schieden sich über Nacht 4,8 g (74,7 % d. Th.) Aldehyd als schwach braun gefärbte Kristalle vom Schmp. $30-31^{\circ}$ (Lit.²⁰⁾ $34-35^{\circ}$) ab.

trans-1-[Thionaphthenyl-(2)-1,1-dioxid]-2-[thionaphthenyl-(2)]-äthylen (XXII)

19,2 g (0,04 Mol) XVII und 6,6 g (0,04 Mol) 2-Formylthionaphthen²⁰⁾ wurden unter Rühren in 35 ml Methanol gelöst und 40 ml einer 1 m Natriummethylat-Lösung langsam zugetropft. Das zunächst rot ausfallende Produkt färbte sich bei 1-stündigem Rühren olivgrün. Nach dem Absaugen und Trocknen wog es 6,5 g (49,7 % d. Th.), sinterte bei $235-245^{\circ}$ und schmolz zwischen $245-250^{\circ}$. Einmal wurde es aus 200,0 ml Glykolmonomethyläther unter Zusatz von Carboraffin und zweimal aus Chlorbenzol kristallisiert. Man erhielt 2,5 g (19,3 % d. Th.) dunkelgelbe, feine Nadeln vom Schmp. $262-263,5^{\circ}$. $R_F \sim 0,62$ mit Chloroform/Cyclohexan 1+1, blau fluoreszierend.

UV-Absorption in n-Butanol:

$$\tilde{\nu}_{\max} = 26,1 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} ; \epsilon = 33 \cdot 10^3.$$

4,04 mg Substanz: 9,85 mg CO_2 ; 1,27 mg H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_2$	(324,22)	Ber. : C = 66,65 %	H = 3,73 %
		Gef. : C = 66,54 %	H = 3,52 %

[Thionaphthenyl-(2)-methyl]-triphenyl-phosphoniumchlorid(XXIII)

3,66 g (0,02 Mol) 2-Chlormethyl-thionaphthen ⁷²⁾ wurden mit 6 g (0,023 Mol) aus Alkohol umgelöstem Triphenylphosphin mit 15 ml Benzol unter Rühren 6 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung gekocht. Nach dem Erkalten wurden 7,4 g (77,1 % d. Th.) farbloser Kristalle abgenutscht, die bei 247-253° schmolzen. Eine Probe wurde aus Alkohol mit Äther umgefällt. Der Schmp. stieg auf 261-265°.

143 mg Substanz: 2,6 ml n/10 AgNO₃.

C₂₇H₂₂ClPS (444,91) Ber.: Cl = 7,97 %
Gef.: Cl = 7,69 %

trans-1-[Thionaphthenyl-(2)]-2-phenyl-äthylen (XXIV)

4,5 g (0,01 Mol) XXIII und 1 g (0,01 Mol) frisch destillierter Benzaldehyd wurden in einem 250 ml Dreihalskolben unter Rühren in 8 ml Methanol gelöst und mit 10 ml einer 1 m Natriummethylatlösung tropfenweise versetzt. Man rührte 1 Stde., danach saugte man 1,5 g (63,7 % d. Th.) eines grauen Produktes ab, das zwischen 158-165° sinterte und zwischen 166-185° schmolz. Aus 40 ml Chlorbenzol unter Zusatz von Carboraffin erhielt man 0,26 g (11 % d. Th.) einer Substanz vom Schmp. 197-199°. Eine weitere Kristallisation aus Chloroform ergab keinen höheren Schmelzpunkt. $R_F \approx 0,9$ mit Chloroform 1+1 blau fluoreszierend unter der UV-Lampe.

UV-Absorption in Methanol:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{\max} &= 28,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}, \quad \epsilon = 29,8 \cdot 10^3; \quad \tilde{\nu}_{\min} = 29 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}, \\ \epsilon &= 28,2 \cdot 10^3; \quad \tilde{\nu}_{\max} = 29,7 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}, \quad \epsilon = 38,9 \cdot 10^3. \end{aligned}$$

4,25 mg Substanz: 12,58 mg CO₂ ; 1,85 mg H₂O.

C ₁₆ H ₁₂ S (236, 28)	Ber.:	C = 81,33 %	H = 5,11 %
	Gef.:	C = 80,78 %	H = 4,87 %

trans-1.2-Di-[thionaphthenyl-(2)]-äthylen (XXV)

1,9 g (11,7 mMol) i. Vak. bei 5 Torr 10 Stdn. getrocknetes 2-Formyl-thionaphthen²⁰⁾ wurden mit 5,5 g (12,4 mMol) XXIII in 14 ml Methanol unter Rühren gelöst und langsam 14 ml einer 1m Natriummethylat-Lösung hinzuge tropft. Nach 1 Stde. wurden 3,4 g (99,5 % d. Th.) eines hellbraunen Produktes abgesaugt, das bei 230° sinterte und zwischen 295-297° schmolz. 1 mal wurde aus 100 ml Glykolmonomethyläther unter Zusatz von Carboraffin und 2 mal aus je 100 ml Chlorbenzol kristallisiert. Man erhielt 0,8 g (23,4 % d. Th.) hellgelb gefärbte Schuppen, die zwischen 303-305° schmolzen. $R_F \approx 0,6$ mit Chloroform/Cyclohexan 1+9, blau fluoreszierend.

UV-Absorption in n-Butanol:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{\max} &= 26,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}, & \epsilon &= 43 \cdot 10^3; & \tilde{\nu}_{\min} &= 27 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}, \\ \epsilon &= 27,5 \cdot 10^3; & \tilde{\nu}_{\max} &= 27,8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}, & \epsilon &= 45,2 \cdot 10^3. \end{aligned}$$

4,316 mg Substanz: 11,65 mg CO₂ ; 1,56 mg H₂O.

C ₁₈ H ₁₂ S (293, 22)	Ber.:	C = 73,98 %	H = 4,14 %
	Gef.:	C = 73,66 %	H = 4,04 %

trans-1,2-Bis-[thionaphtheryl-(2)-1,1-dioxid]-äthylen (XXVI)

1,2 g (3,7 mMol) analysenreines XXII wurden in einem 500 ml Erlenmeyerkolben in 300 ml siedendem Eisessig gelöst. Zu der Lösung gab man 12 ml 40 prozent. Peressigsäure (50 mMol) und kochte auf der Heizplatte 3 Min. lang. Dabei und beim Abkühlen fielen dunkelgelbe Kristalle aus (1,0 g, 75,8 % d. Th.), die zwischen 308-311° schmolzen und sich als analysenrein erwiesen. $R_F \sim 0,48$ mit Chloroform/Cyclohexan 1+1, blau fluoreszierend.

UV-Absorption in Dimethylformamid:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{\max} &= 26 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}, \quad \epsilon = 40 \cdot 10^3; & \tilde{\nu}_{\text{Schulter}} &= 24,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}, \\ \epsilon &= 32 \cdot 10^3; & \tilde{\nu}_{\text{Schulter}} &= 27 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}, \quad \epsilon = 28,2 \cdot 10^3. \end{aligned}$$

4,391 mg Substanz: 9,73 mg CO₂ ; 1,40 mg H₂O.

C ₁₈ H ₁₂ O ₄ S ₂ (356,23)	Ber.: C = 60,67 %	H = 3,39 %
	Gef.: C = 60,47 %	H = 3,57 %

Versuche zur Photopolymerisation von Acrylnitril mit monochromatischem Licht und den Substanzen : XXII, XXV, XXVI

Destillation von Acrylnitril : 150 ml stabilisiertes Acrylnitril wurden in einem 250 ml Dreihalskolben über eine Vigreux-Kolonne, 40 cm x 2,5 cm ϕ , unter Stickstoffbegasung destilliert. An diese Kolonne schloß sich ein 14,5 mm Liebig-Kühler an, als Vorlage diente eine Apparatur zum Abfüllen von wäßrigen Injektionsflüssigkeiten unter Fremdbegasung⁷³⁾. Das reine Acrylnitril konnte sofort in mit N₂ begaste Ampullen aus Violax-Glas abgefüllt werden.

Je ca. 1 mg der zu untersuchenden Proben wurden in einer 10 ml Violax-Ampulle in ca. 10 ml destilliertem Acrylnitril unter Stickstoffbegasung gelöst und die Ampullen zugeschmolzen.

In einem ZEISS-Spektralphotometer mit Monochromator M4 Q mit Quarzoptik wurde mit einer Glühlampe von 6 V, 30 W bei einer Spaltbreite von 3 mm mit der Wellenlänge eingestrahlt, bei der die gelösten Substanzen das Maximum ihrer Lichtabsorption aufwiesen. Die Ampulle mit der Lösung der Substanz XXII wurde bei 383 m μ , die der Substanz XXV bei 360 m μ , die der Substanz XXVI bei 385 m μ und eine Blindprobe mit Acrylnitril bei 370 m μ nacheinander je 90 Min. bestrahlt. Es war nach dieser Zeit in keiner Ampulle eine Trübung durch Polyacrylnitril festzustellen. Alle so bestrahlten Ampullen wurden am 25. 9. 1962 von 14-14:30 Uhr auf dem Fensterbrett in die Sonne gelegt. Nach dieser Zeit war in allen Ampullen eine milchige Trübung eingetreten.

Ca. 2 mg Substanz XXVI wurden in einer 4 ml Quarzküvette mit eingeschliffenem Deckel in 3,5 ml destilliertem Acrylnitril gelöst und in dem Spektralphotometer mit Licht von 385 m μ (Spalt 3 mm) 20 1/2 Stdn. bestrahlt. Danach war keine Trübung der Lösung eingetreten.

Versuche mit Sonnenlicht und den Substanzen XVIII, XXII, XXV, XXVI, 2-Phenyl-thionaphthen-1,1-dioxid^{3a)} (A), 2-[Benzo [b] furanyl-(2)]-thionaphthen-1,1-dioxid^{3b)} (B), 4,4'-Di-[thionaphthenyl-(2)-1,1-dioxid]-diphenyl^{3a)} (C) und trans-1-[Benzo [b] furanyl-(2)]-2-[thionaphthenyl-(2)-1,1-dioxid]-äthyl^{3c)} (D).

Je ca. 1 mg der zu untersuchenden Substanzen wurden in je ca. 10 ml destilliertem Acrylnitril unter Stickstoff wie bereits beschrie-

ben gelöst und die zugeschmolzenen Ampullen auf dem Fensterbrett gleichzeitig der Mittagssonne ausgesetzt. Es wurde die Zeit gestoppt, nach der eine Trübung der Lösung eintrat.

Substanz	Acrylnitril	XVIII	XXII	XXV	XXVI
Zeit [Min]	17	14	24	26	22

Substanz	A	B	C	D
Zeit [Min]	23	13	20	11

Die Versuchsanordnung erwies sich als ungeeignet, da das Acrylnitril bei Belichtung mit Sonnenlicht polymerisierte. Deshalb wurden als Absorptionsfilter unbestrichene Glasplatten für die Dünnschichtchromatographie mit einer Dicke von 0,4 cm und mit den Kantenlängen von 20x20 cm benutzt. Destilliertes Acrylnitril in einer Violax-Ampulle zeigte unter 3 Platten (1,2 cm Schichtdicke) nach Bestrahlung während 2 Stdn. im Sonnenlicht keine Trübung (Blindversuch). Je ca. 1 mg der zu untersuchenden Substanzen wurden in je 10 ml destilliertem Acrylnitril unter Stickstoff, wie bereits beschrieben, gelöst und die zugeschmolzenen Ampullen auf dem Fensterbrett unter drei übereinander gelegten Glasplatten mit einer Gesamtschichtdicke von 1,2 cm der Mittagssonne ausgesetzt. Es wurde die Zeit gestoppt, nach der in einer Ampulle eine Trübung wahrzunehmen war.

Substanz	XVIII	XXII	XXV	XXVI	A	B	C	D	Acrylnitril
Zeit [Min]	50	78	48	60	50	40	100	120	120

Um zu erfahren, inwieweit beim Belichten Umsetzungen der Substanzen eintraten, wurden je 1 mg der zu untersuchenden Substanzen in je einem Reagenzglas von 10 cm Höhe und 1 cm Durchmesser in 1 ml Dimethylformamid gelöst und auf dem Fensterbrett dem Sonnenlicht ausgesetzt. Zu verschiedenen Zeiten wurden Proben entnommen und dünn-schichtchromatographisch mit Cyclohexan/Chloroform

1 + 1 untersucht.

Sub- stanz	Belichtungszeit (Min)							
	0.		10		60		150	
	R _F	Fluores- zenz	R _F	Fluores- zenz	R _F	Fluores- zenz	R _F	Fluores- zenz
XVIII	0,5	+	0,5	+	0,5	+	0,5	+
			0,4	-	0,4	-	0,4	-
XXII	0,5	+	0,5	+	-	-	-	-
					0,3	-	-	-
XXV	1	+	1	+	1	+	1	+
XXVI	0,46	+	0,46	+	-	-	-	-
			0,3	-	0,3	-	-	-
A	0,46	+	0,46	+	0,46	+	0,46	+
			0,37	-	0,37	-	0,37	-
B	0,62	+	0,62	+	0,62	+	0,62	+
			0,4	-	0,4	-	0,4	-
C	0	+	0	+	0	+	0	+
			0,5	-	0,5	-	-	-
D	0,62	+	0,62	+	0,62	+	-	-
			0,4	-	0,4	-	0,4	-

Die dünnschichtchromatographisch nachweisbaren Veränderungen der Substanzen in Lösungen in Licht wurden weiterhin mit der UV-Absorption verfolgt. Zu diesem Zweck wurden Lösungen mit Konzentrationen von 10^{-5}

Mol/l in Dimethylformamid angefertigt und in einem bereits beschriebenen ZEISS-Spektralphotometer mit Licht der Wellenlänge eingestrahlt, bei der die gelösten Substanzen das Maximum ihrer Lichtabsorption aufweisen. Die Küvetten befanden sich zwischen der Lichtquelle und dem Monochromator. In Abständen von 5 Min. wurde die Abnahme der Extinktionen gemessen und graphisch aufgetragen; die Untersuchung erstreckte sich über 80 Min. Substanz XXVI wurde bis 115 Min. verfolgt. Die Extinktion $\cdot 10^3$ war von 400 auf 217 linear abgefallen. Anschließend an die 115 Min. Bestrahlungszeit beließ man die Lösung 14 Stdn. in der Quarzküvette im Dunkeln. Die Extinktion änderte sich dabei nicht (Abb. 1).

trans-1-[4-(Thionaphthenyl-(2')-1'. 1'-dioxid)-phenyl]-2-(4-dimethylamino-phenyl)-äthylen (XXVII)

7,7 g (0,02 Mol) (VIIa) und 5,2 g (0,02 Mol) aus 96 prozent. Äthanol umgelöstes Triphenylphosphin wurden in 100 ml Benzol in einem 250 ml Dreihalskolben unter Rühren 6 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung gekocht. Das ausgefallene, hellgelbe Produkt nutschte man ab und wusch es mehrmals mit Äther. Man erhielt 11,3 g (94,7 % d. Th.) [4-(Thionaphthenyl-(2')-1'. 1'-dioxid)-benzyl]-triphenyl-phosphoniumbromid mit einem Schmp. von 295-298°.

11,3 g (0,019 Mol) dieses Phosphoniumbromids wurden mit 3 g (0,02 Mol) aus Wasser umkristallisiertem 4-Dimethylamino-benzaldehyd in einem 250 ml Dreihalskolben unter Rühren und gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad in 160 ml Methanol gelöst. Zu der klaren Lösung tropfte man 20 ml einer 1m Natriummethylat-Lösung, dabei schied sich ein dunkelrot gefärbtes Produkt ab. Man rührte 1 Stde., dann saugte man 3,8 g (53 % d. Th.) eines roten Produktes ab mit einem Schmp. von 309-312°. Zu einer Analysenprobe wurden

0,5 g Rohprodukt in 70 ml Benzol gelöst und an einer Aluminiumoxid-Säule von 10 cm Länge und 1 cm Durchmesser chromatographiert. Es wurde mit einer Mischung aus Benzol/Chloroform 1+1 eluiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittelgemisches erhielt man einen roten, amorphen Rückstand. Dieser wurde aus 25 ml Chlorbenzol kristallisiert. Man erhielt feine, rote Nadeln mit einem Schmp. von 318-320°. $R_F \sim 0,7$ mit Chloroform, erkenntlich an der roten Fluoreszenz unter der UV-Lampe. Je eine Probe der Substanz, gelöst in Dioxan, Benzol oder Chlorbenzol, fluoreszierte unter der UV-Lampe rot, in Toluol gelöst gelborange; in Dimethylformamid, Glykolmonomethyläther, Aceton, Methanol, Alkohol oder n-Butanol gelöst fluoreszierte die Substanz unter der UV-Lampe nicht.

UV-Absorption in n-Butanol:

$$\tilde{\nu}_{\max} = 24 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \quad \epsilon = 13,5 \cdot 10^3.$$

4,225 mg Substanz: 11,36 mg CO₂ ; 2,06 mg H₂O.

C ₂₄ H ₂₁ NO ₂ S (387,45)	Ber. : C = 74,38 %	H = 5,46 %
	Gef. : C = 73,38 %	H = 5,40 %

trans-1,2-Di-[furyl-(2)]-äthylen⁷⁴⁾

15 g (0,156 Mol) frisch destillierter Furfural (Kp₁₂ = 58°) wurden in 50 ml Wasser gelöst und in einem 1 l Rundkolben 3 Stdn. einem schwachen, durch ein Gaseinleitungsrohr mit Glasfritte eingeleitetem H₂S-Strom ausgesetzt. Beim Ansäuern mit 10 ml conc. Salzsäure fiel eine gummiartige Masse aus. Die Mutterlauge ließ man über Nacht stehen, dann gewann man daraus weiteres Rohprodukt, insgesamt erhielt man 16,9 g. Aus diesem formte man kleine Kugeln und brachte sie in einen Schwertkolben. Mit kleiner Flamme brachte man die Substanz zum Schmelzen, dann destillierte man i. Vak.

bei 11 Torr nur über einen Vorstoß direkt in die Vorlage. Alle Anteile bis 130° wurden aufgefangen (4,2 g). Auf einer Nutsche wusch man diese 2 mal mit je 5 ml Petroläther. Der Rückstand wog 3,3 g. Er wurde in einem Kugelrohr i. Vak. erneut destilliert, wobei man 2,7 g eines schwach rot gefärbten, kristallinen Produktes erhielt, das nach zweimaligem Kristallisieren aus je 10 ml Alkohol unter Zusatz von Kohle 1,4 g (5,2 % d. Th.) lange, bräunliche Nadeln mit einem Schmp. von $100-101^{\circ}$ ergab. (Lit.⁷⁴⁾ $100-101^{\circ}$). $R_F \sim 0,85$ mit Cyclohexan, erkenntlich an der blauen Fluoreszenz unter der UV-Lampe.

UV-Absorption in Methanol:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{\max} &= 29,8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}, \quad \epsilon = 29,8 \cdot 10^3; \quad \tilde{\nu}_{\min} = 30,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}, \\ \epsilon &= 25,0 \cdot 10^3; \quad \tilde{\nu}_{\max} = 31,3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}, \quad \epsilon = 33,8 \cdot 10^3. \end{aligned}$$

Teil -B-

Chemilumineszierende Verbindungen

Benzol-tricarbonsäure-(1. 2. 4)-1. 2-anhydrid ⁷⁵⁾, Anhydrotrimellitsäure

5 g (23,8 mMol) Trimellitsäure ⁺⁾ wurden in einem 100 ml Rundkolben mit Saugkopf i. Vak. in einem Luftbad mit dem Bunsenbrenner auf 200° erwärmt. Die Substanz schmolz dabei und bildete eine hellgelbe, klare Lösung. Noch heiß goß man in eine Porzellanschale und erhielt so 4,5 g (98,5 % d. Th.) des Anhydrids vom Schmp. 160° (Lit. 162° ⁷⁵⁾).

Umsetzungsprodukt mit Hydrazin: 1 g (5,2 mMol) Anhydrotrimellitsäure wurde in 10 ml Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0,5 g Hydrazin in 5 ml Alkohol in einem 100 ml Dreihalskolben unter Rühren und Rückflußkühlen auf dem Wasserbad 1 1/4 Stdn. gekocht. Es schieden sich dabei 0,8 g hellgelbes Rohprodukt ab, das bei 290° heftig bläselte, dabei wieder fest wurde und bei 355° erneut bläselte. Nach Verdunsten der alkoholischen Mutterlauge erhielt man noch weitere 0,4 g. Beim trocknen Erhitzen der Substanz entwich ein Gas, das Lackmuspapier bläute; bei der L a s s a i g n e -Probe konnte Stickstoff nachgewiesen werden. 0,64 g Rohprodukt wurden in 60 ml siedendem Wasser gelöst und filtriert. Aus der Lösung schied sich 0,15 g farbloses, flockiges Produkt ab, das nach dem Trocknen bei 80° im Trockenschrank bei 360° noch beständig war.

Eine andere Reinigungsmethode bestand darin, daß man 1 g Rohprodukt in 10 ml 2n Ammoniaklösung heiß löste, vom Ungelösten abfiltrierte und mit 4 ml 2n Bariumchlorid-Lösung versetzte. Nach 1 1/2 Stdn. wurde das ausgefallene Bariumsalz abgesaugt und in ei-

+) Für eine Probe danke ich den Farbenfabriken Bayer A.G.,
Leverkusen.

nem Mörser mit 2n Essigsäure verrieben. Nach dem Absaugen der Essigsäure und Waschen des Rückstandes mit Wasser trocknete man bei 80° im Trockenschrank. Man erhielt 0,13 g eines hellgelben Pulvers, das oberhalb 360° noch beständig war. Zwei Flecken, $R_F \sim 0,1$ und $R_F \sim 0,43$ mit Benzol/Eisessig 95+5, erkenntlich als dunkle Flecken unter der UV-Lampe.

Es wurden 83,8 mg Rohprodukt, 87,5 mg aus Wasser umgefälltes, farbloses Produkt und 89,25 mg über das Bariumsalz gereinigtes, gelbes Pulver in je einem 300 ml Titrierkolben in je 25 ml n/10 Kalilauge, die einen Faktor von 0,997 hatte, aufgelöst und die unverbrauchte Lauge nach Zusatz von Phenolphthalein mit n/10 Salzsäure zurücktitriert. Für ein Umsetzungsprodukt der Anhydrotrimellitsäure mit einem Molekül Hydrazin zu einem cyclischen Hydrazid berechnet sich:

$C_9H_6N_2O_4$ (206,16), 83,8 mg (87,5 mg ; 89,25 mg) Substanz.

Berechneter Verbrauch n/10 KOH 8,14 ml (8,5 ml ; 8,66 ml) = 2 Mol.

Gefundener Verbrauch n/10 KOH 5,68 ml (6,93 ml ; 7,15 ml) = 1,4 Mol (1,63 Mol ; 1,65 Mol).

Eine Fehlerquelle bei dieser Methode besteht möglicherweise darin, daß das gebildete Natriumsalz beim Zurücktitrieren der unverbrauchten Lauge mit Salzsäure ebenfalls z. T. erfaßt wird. Zur Kontrolle wurde Phthalhydrazid titriert. Phenolphthalein diente als Indikator.

164,7 mg Substanz: 10,15 ml n/10 KOH.

$C_8H_6N_2O_2$ (162,15) Berechnetes Äquivalentgewicht : 162,15

Gefundenes Äquivalentgewicht : 160,56

4-Chlorformyl-phthalsäureanhydrid

a) Aus Anhydrotrimellitsäure ⁷⁵⁾ : 0,5 g (2,62 mMol) des Anhydrids wurden in einem 25 ml Spitzkolben mit Steigrohr auf dem Wasserbad mit 5 ml über Chinolin und Leinöl destilliertem Thionylchlorid bis zur klaren Lösung ca. 1/2 Stde. gekocht. Nach dem Eindampfen i. Vak. blieb ein braunes Öl zurück, das nach dem Erkalten erstarrte. Aus 50 ml Ligroin wurde kristallisiert. Man erhielt so 0,35 g (70 % d. Th.) feine, farblose Nadeln vom Schmp. 62-65°. Zur potentiometrischen Chlorid-Gehaltsbestimmung kristallisierte man erneut aus 30 ml Petroläther um und erhielt 0,21 g feine, farblose Nadeln vom Schmp. 65-67°.

b) Aus Benzol-tricarbonsäure-(1.2.4) : 1 g (4,76 mMol) der Säure wurde in einem 25 ml Spitzkolben unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbad mit 10 ml Thionylchlorid 1 Stde. lang gekocht. I. Vak. zog man das Lösungsmittel ab. Das zurückbleibende, braune Öl erstarrte beim Erkalten. Es wog 1 g (100 % d. Th.) und schmolz zwischen 55-58°. 0,7 g Rohprodukt wurden aus 30 ml Ligroin kristallisiert. Man erhielt 0,5 g teils nadelförmiges, teils pulveriges Produkt mit einem Schmp. von 62-65°. Aus 40 ml Petroläther wurde umkristallisiert, wobei man 0,3 g (30 %) feine, farblose Nadeln vom Schmp. 65-67° erhielt. (Lit. ³⁷⁾ 65-66,5°).

Bei den weiteren Ansätzen ging man von der Trimellitsäure aus. Dabei kochte man 50 g des Reaktionsproduktes mit 0,5 l Petroläther auf, filtrierte ab und erhielt daraus jeweils 4 g reines Produkt; mit der Mutterlauge wurde bis zur völligen Lösung des Reaktionsproduktes weiter aufgekocht. Eine Extraktion im Soxhlet-Apparat führte zu keinem schnelleren Ergebnis.

Zur Äquivalenzgewichtsbestimmung wurden 48 mg (55,3 mg) 4-Chlorformyl-phthalsäureanhydrid in je einem Jodzähl

kolben mit je 25 ml n/10 Kalilauge, die einen Faktor $F = 0,997$ hatte, 10 Min. unter Rückflußkühlung über einem Bunsenbrenner gekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit n/10 Salzsäure die unverbrauchte Lauge zurücktitriert. Phenolphthalein diente als Indikator.

48 mg (55,3 mg) Substanz: n/10 KOH 9,32 ml (10,88 ml)

$C_9H_3ClO_4$ (210,58) Berechnetes Äquivalentgewicht : 52,6
Gefundenes Äquivalentgewicht : 52,5 (53,1)

Zur potentiometrischen Chloridbestimmung wurden 132,7 mg Substanz in 20 ml Äthanol in einem 50 ml Rundkolben unter Rückflußkühlung 1 Stde. auf dem Wasserbad gekocht. (Lit. ⁷⁶⁾). Nach dem Abkühlen säuerte man mit 2n Salpetersäure an und titrierte mit n/10 Silbernitrat-Lösung.

132,7 mg Substanz: 6,4 ml n/10 $AgNO_3$.

$C_9H_3ClO_4$ (210,58) Ber.: Cl = 16,84 %
Gef.: Cl = 17,1 %

1. Über die Konstitution des 4-Amino-phthalhydrazids

5-Amino-1.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydrophthalazin=

3-Amino-phthalhydrazid (Luminol)

5 g (0,0259 Mol) 3-Nitro-phthalsäureanhydrid ³¹⁾ wurden mit 20 ml Hydrazin in einem 50 ml Spitzkolben mit Steigrohr auf einem Asbestnetz über einem Bunsenbrenner 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die zunächst dunkelrote Lösung hellte sich dabei zu einer hellgelben Lösung auf. Am Rotationsverdampfer wurde i. Vak. zur Trockne einge-

dampft und in 30 ml 2n Ammoniak-Lösung gelöst, in einen 200 ml Erlenmeyerkolben filtriert und mit 20 ml 2n Bariumchlorid-Lösung versetzt. Es bildete sich dabei spontan ein hellgelber Niederschlag des Bariumsalzes des Luminols; dieser wurde abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Die Mutterlauge ergab auf weiteren Zusatz von 2n Bariumchlorid-Lösung keinen Niederschlag mehr. -

Das Bariumsalz wurde in einer Reibschale mit 2n Essigsäure verrieben. Nach dem Absaugen wurde der Rückstand 2 mal mit je 10 ml 2n Essigsäure und danach mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und im Vakuum-Exsikkator über Kaliumhydroxid getrocknet. Man erhielt so 2,5 g (57 % d. Th.) eines hellgelben, amorphen Produktes, das bei 300-303° unter Zersetzung schmolz. (Lit. ⁷⁷); bei 300° noch beständig). $R_F \sim 0,69$ mit Benzol/Eisessig 80+20, blau fluoreszierend. Für eine Analysenprobe wurde 1 g mit 150 ml Wasser aufgeköcht und vom Ungelösten abfiltriert. Man erhielt gelbbraune, feine Nadeln, die 24 Stdn. bei 80° im Trockenschrank getrocknet wurden und sich danach zwischen 320-330° zersetzten.

UV-Absorption in Dimethylformamid:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{\max} & 28,0 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}, \quad \epsilon = 8,27 \cdot 10^3; \quad \tilde{\nu}_{\min} & 31,0 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}, \\ \epsilon & = 3,0 \cdot 10^3; \quad \tilde{\nu}_{\max} & 34,0 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}, \quad \epsilon = 8,2 \cdot 10^3. \end{aligned}$$

4,259 mg Substanz: 8,46 mg CO₂ ; 1,49 mg H₂O.

C ₈ H ₇ N ₃ O ₂ (177,17)	Ber.: C = 54,23 %	H = 3,98 %
	Gef.: C = 54,21 %	H = 3,91 %

2,5 g (14,1 mMol) Luminol wurden unter Erwärmen in 75 ml Dimethylsulfoxid gelöst. Diese Lösung wurde in eine Lösung von 2,1 g (14,1 mMol) aus Wasser unter Zusatz von Kohle kristallisiertem 4-Dimethylamino-benzaldehyd in 10 ml Dimethylsulfoxid filtriert. Beim Ansäuern des Gemisches mit conc. Salzsäure färbte sich dieses tiefrot. Beim Stehen über Nacht bei Raumtemperatur schieden

sich rote Schuppen ab, die nach dem Absaugen mit Methanol gewaschen wurden. Nach dem Trocknen an der Luft wogen sie 1,5 g. Für eine Analysenprobe wurden 0,5 g aus 15 ml eines Gemisches aus Dimethylformamid/Chlorbenzol 1+1 umgelöst und der dunkelrote Niederschlag mit Äther gewaschen; er schmolz um 195° unter Zersetzung. Bei der Dünnschichtchromatographie mit Benzol/Eisessig 80+20 wie auch bei der Papierchromatographie auf acetyliertem Papier ⁺⁾ mit Tetrahydrofuran/Wasser/Äthylacetat 8+8+1 als Fließmittel erhielt man nur den im UV-Licht blau fluoreszierenden Fleck des Luminols mit einem $R_F \sim 0,69$.

UV-Absorption in Dimethylformamid:

a) Die heiß bereitete Lösung
 $\tilde{\nu}_{\max} = 29,4 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon = 25,6 \cdot 10^3$.

b) Die kalt bereitete Lösung
 $\tilde{\nu}_{\max} = 24 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon = 20,2 \cdot 10^3$.

4,237 mg Substanz: 8,48 mg CO_2 ; 2,10 mg H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$ (308,35) (Schiff'sche Base)

Gef.: C = 54,62 % H = 5,55 %

Ber.: C = 66,22 % H = 5,23 %

$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$ (177,17) (Luminol)

Ber.: C = 54,23 % H = 3,98 %

4-Amino-phthalhydrazid ⁴³⁾, 6-Amino-1.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydrophthalazin

a) Aus 4-Nitro-phthalsäureanhydrid ⁷⁸⁾: 5 g (25,9 mMol)
 4-Nitro-phthalsäureanhydrid wurden mit 20 ml Hydrazin wie bei der vorstehenden Darstellung von Luminol beschrieben umgesetzt. - Das Bariumsalz fiel nur langsam beim Stehen über Nacht aus. Man erhielt 3,25 g Produkt. 1 g davon wurden aus 0,3 l Wasser unter Zusatz von Kohle umgelöst. Man erhielt 0,65 g mikroskopisch feiner,

+) Acetyliertes Papier, Fa. Binzer, Ederol, No. 202, ³⁵⁻⁴⁵/100 acetyliert.

farbloser Nadeln, die sich zwischen 337-340° zersetzten. Für eine Analysenprobe wurde erneut aus Wasser kristallisiert, der Zersetzungspunkt änderte sich dabei nicht.

Eine Molekulargewichtsbestimmung ⁺⁾ wurde in Dimethylformamid bei 65° in einem Vapor Pressure Osmometer, Modell 301A der Mechrolab Inc., Los Angeles (Californien), durchgeführt.

49,51 mg (47,92 mg) Substanz in 5 ml Dimethylformamid:

ΔT 948 (880) ; 0,0554 (0,0512) molar;

Molekulargewicht : Ber. : 177,2

Gef. : 179 (187)

$R_F \sim 0,29$ mit Benzol/Eisessig 80+20, blau fluoreszierend. Die Substanz färbte sich auf der Dünnschichtplatte beim Besprühen mit 4-Dimethyl-amino-benzaldehyd ⁷⁹⁾ rot.

4,100 mg Substanz: 7,72 mg CO₂ ; 1,67 mg H₂O.

2,143 mg Substanz: (755 Torr / 25,1°) 0,439 ml N₂.

C₈H₇N₃O (177,17) Ber. : C = 54,23 % H = 3,98 % N = 23,72 %

Gef. : C = 51,39 % H = 4,56 % N = 23,30 %

b) Aus 4-Nitro-phthalimid ⁸⁰⁾: 5 g (26 mMol) 4-Nitro-

phthalimid wurden mit 50 ml Hydrazin in einem 100 ml Rundkolben unter Rückflußkühlung 2 Stdn. auf dem Asbestnetz mit dem Bunsenbrenner gekocht. Die zunächst rotbraune Lösung hellte sich dabei auf. Am Rotationsverdampfer wurde i. Vak. zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 100 ml 2n Ammoniak-Lösung gelöst und in einen 300 ml Erlen-

+) Für die Durchführung der Bestimmung danke ich Herrn Dipl. Chem. G. B i t t n e r, Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg.

meyerkolben filtriert. Nach Zusatz von 100 ml 2n Bariumchlorid-Lösung ließ man über Nacht stehen. Dann saugte man das Bariumsalz ab, wusch es mit Wasser und setzte dann durch Verreiben in einem Porzellanmörser mit 2n Essigsäure das Hydrazid in Freiheit. Nach Auswaschen mit Wasser und Trocknen bei 80° im Trockenschrank erhielt man 3,2 g Produkt. Aus Wasser kristallisiert erhielt man feine, farblose, bei 337-340° sich zersetzende Nadeln, die identisch mit denen nach a) dargestellten waren.

c) Aus 4-Amino-phthalimid⁸¹⁾: 0,2 g (1,35 mMol) 4-Amino-phthalimid mit einem Schmp. von 286-288° (Lit.⁸¹⁾ 294°) wurden mit 2 ml Hydrazin in einem 2 ml Schliffkolben mit Steigrohr auf einem Asbestnetz über einem Bunsenbrenner 2 Stdn. gekocht. - Die Lösung färbte sich dabei nicht rotbraun, sondern blieb hellgelb. - Nach Absaugen des Hydrazins i. Vak. löste man den Rückstand in 3 ml 2n Ammoniak-Lösung und filtrierte in einen 25 ml Erlenmeyerkolben. Mit 2 ml 2n Bariumchlorid-Lösung ließ man über Nacht stehen und behandelte wie bei a) und b) weiter. Das erhaltene Produkt war identisch mit dem nach a) und b) gewonnenen, wie dünnschichtchromatographisch festgestellt wurde.

Rückspaltung von 4-Amino-phthalhydrazid:

1 g (5,65 mMol) 4-Amino-phthalhydrazid wurde mit 25 ml konz. Salzsäure in einem 50 ml Spitzkolben unter Rückflußkühlung über dem Bunsenbrenner 5 Stda. gekocht und der Ansatz noch heiß filtriert. Aus der kalten Lösung schieden sich feine, hellbraune Kristalldrüsen ab, die in 4 ml Essigsäureanhydrid 5 Min. gekocht wurden. Aus dieser Lösung fielen hellgelbe Drüsen mit einem Schmp. von 185-205° aus; 4-Acetylamino-phthalsäureanhydrid schmilzt bei 206-207°⁸¹⁾.

Beim Rückspaltungsversuch von 4-Amino-phthalhydrazid mit Natronlauge und H_2O_2 in Dimethylsulfoxid entsprechend den Reaktionsbedingungen der Chemilumineszenzreaktion faßte man nur Dimethylsulfon.

3-Acetylamino-phthalsäureanhydrid ⁸²⁾

5 g (25,9 mMol) 3-Nitro-phthalsäureanhydrid ³¹⁾ wurden in 100 ml Eisessig unter Zusatz von 10 ml Essigsäureanhydrid gelöst und nach Zugabe von 200 mg Platindioxid in einer P a r r -Hydrierapparatur bei einem Anfangsdruck von 3 atü 2 Stdn. hydriert. Der Druck war danach bei 2,8 atü zum Stillstand gekommen. Vom Katalysator wurde abfiltriert und das Lösungsmittelgemisch am Rotationsverdampfer i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde in 20 ml Essigsäureanhydrid aus dem Kolben gelöst. Es fielen 1,25 g hellroter Nadeln aus, die mit Äther gewaschen wurden. Die Mutterlauge wurde auf die Hälfte eingengt, daraus gewann man nochmals 0,6 g. Zur Reinigung wurden 0,6 g der hellroten Nadeln aus 20 ml Benzol unter Zusatz von Kohle kristallisiert. Man erhielt so 0,3 g hellgrünliche Nadeln vom Schmp. 184,5-185,5° (Lit. ⁸²⁾ 185-186°). $R_F \sim 0,93$ mit Benzol/Eisessig 80+20, blau fluoreszierend.

Naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid ⁸³⁾

10 g (46,3 mMol) rohe Naphthalin-dicarbonsäure-(2.3) ^{x)} wur-

-
- x) Dem Werk Castrop-Rauxel der Rütgerswerke A.G., Frankfurt/Main, danke ich für das Ausgangsmaterial und Herrn Dr. W. D i m m l i n g für seine Vermittlung.

den in einem 250 ml Rundkolben mit 60 ml Essigsäureanhydrid 2 Stdn. unter Rückflußkühlung gekocht. Noch heiß wurde filtriert. Beim Erkalten schieden sich 2,6 g (28,3 % d. Th.) feine, farblose Nadeln vom Schmp. 243-246° ab (Lit.⁸³⁾ 246°). $R_F \sim 0,5$ mit Benzol/Eisessig 98+2, blau fluoreszierend. Aus der Mutterlauge wurden nur noch unreine Produkte gewonnen.

5-Nitro-naphthalin-dicarbonsäure-(2,3)-anhydrid⁸⁴⁾

10 g (0,0463 Mol) rohe Naphthalin-2,3-dicarbonsäure wurden mit 30 ml Salpetersäure, $d=1,42$, in einem 250 ml Dreihalskolben unter Rühren und Rückflußkühlung 1 Stde. in einem Luftbad bei 100° gehalten. Danach überführte man das Reaktionsgemisch in einen 0,5 l Erlenmeyerkolben und fügte 0,2 l Wasser hinzu. Das ausgefallene, hellgelbe Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und bei 100° getrocknet. 8 g hellgelbe, pulverige, um 215-260° (Lit.⁸⁴⁾ 238°) schmelzende Dicarbonsäure wurden erhalten. Man löste diese 8 g in 300 ml 50 prozent. Essigsäure. Über Nacht fielen 2,0 g eines farblosen, um 280-300° schmelzenden Produktes aus, welches verworfen wurde.

Die Mutterlauge wurde i. Vak. am Rotationsverdampfer auf ca. 150 ml eingengt. Beim Erkalten schieden sich daraus 1,4 g hellgelbes bei 225-230° schmelzendes Pulver ab. Die Mutterlauge am Rotationsverdampfer i. Vak. zur Trockne eingedampft ergab weiteres, bei 225-230° schmelzendes Produkt. Die vereinigten Produkte wurden aus 18 ml Essigsäureanhydrid kristallisiert. Man erhielt 1,5 g Anhydrid in hellgelben Nadeln vom Schmp. 202-204° (Lit.⁸⁴⁾ 208°).

6-Amino-1.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydrobenzo [g] phthalazin ⁴⁶⁾

0,9 g (3,8 mMol) 5-Nitro-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid ⁸⁴⁾ wurden in einem 25 ml Spitzkolben mit 10 ml Hydrazin 16 Stdn. unter Rückflußkühlung auf einem Asbestdrahtnetz über dem Bunsenbrenner gekocht. Das überschüssige Hydrazin wurde im Rotationsverdampfer i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde in 20 ml 2n Ammoniak-Lösung gelöst und filtriert. Mit weiteren 10 ml 2n Ammoniak-Lösung wurden der Kolben und das Filter nachgewaschen. Zu der dunkelroten Lösung gab man 20 ml 2n Bariumchlorid-Lösung. Nach 2 Stdn. saugte man das ausgefallene Bariumsalz ab und wusch es mit ca. 50 ml Wasser. In einem Porzellanmörser wurde es mit 2n Essigsäure verrieben. Das Hydrazid wurde abgesaugt, mit 50 ml Wasser gewaschen und bei 80° getrocknet. Man erhielt 0,5 g eines dunkelroten Produktes, das bis 360° sich noch nicht unter Aufschäumen zersetzt hatte. Zur Reinigung wurde es mit 20 ml Eisessig aufgekocht und vom Ungelösten abfiltriert. Es schied sich aus der Lösung eine dunkelbraune Substanz ab, die nach dem Absaugen und Waschen mit Äther gelbbraun gefärbt war und sich zwischen 335-340° unter Aufschäumen zersetzte (Lit. ⁴⁶⁾ 320° unter Zersetzung). $R_F \sim 0,76$ mit Benzol/Eisessig 60+40. Die Substanz färbte sich auf der Dünnschichtplatte beim Besprühen mit der Lösung von 4-Dimethylamino-benzaldehyd ⁷⁹⁾ rot.

UV-Absorption in Dimethylformamid:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{\max} &= 26,3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}, \quad \epsilon = 6,1 \cdot 10^3; \quad \tilde{\nu}_{\min} = 28,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}, \\ \epsilon &= 4,85 \cdot 10^3; \quad \tilde{\nu}_{\max} = 29,7 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}, \quad \epsilon = 5,5 \cdot 10^3. \end{aligned}$$

Umsetzungsprodukt von 1.4.5.6-Tetrahydro-pyrazin-dicarbonensäure-
(2.3)-imid mit Hydrazin

0,1 g (0,654 mMol) des Imids ⁴¹⁾ wurden in 5 ml Alkohol gelöst und mit 1 ml Hydrazin versetzt. Bereits nach 10 Min. hatte sich die dunkelrote Lösung hellrot gefärbt, wobei ein hellrotes Produkt ausgefallen war. Es wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und bei 80° getrocknet. Bis 360° hatte es sich noch nicht zersetzt. $R_F \sim 0,21$ mit Benzol/Eisessig 1+1. Das Ausgangsprodukt hatte einen $R_F \sim 0,39$. Beide Substanzen färbten sich rot beim Besprühen mit 4-Dimethyl-amino-benzaldehyd-Lösung ⁷⁹⁾.

2.) Thiocarbonsäuren

Thiophthalsäureanhydrid ³⁰⁾

10 g (0,068 Mol) Phthalsäureanhydrid wurden in einem Porzellanmörser gepulvert und mit 20 g (0,21 Mol) kristallisiertem Natriumsulfid verrieben. Das Gemisch verflüssigte sich dabei. Nach ca. 1/4 Stde. verdünnte man das Gemisch mit 30 ml Wasser und filtrierte die hellgelbe Lösung in 60 ml 2n Salzsäure, dabei fiel ein gelbes Produkt aus, das abgenutscht und mit Wasser gewaschen wurde. In einem Porzellanmörser wurde es mit kaltgesättigter Natriumcarbonat-Lösung so lange verrieben, bis die Waschlösung nach Ansäuern mit 2n Salzsäure keinen Niederschlag von Phthalsäure mehr ergab. Der Rückstand wurde auf einer Nutsche mit 100 ml Wasser gewaschen und danach bei 80° getrocknet. Man erhielt 3,3 g Rohprodukt, das zwischen 98-110° schmolz. Dieses löste man in 50 ml Benzol und filtrierte einen ungelösten Teil ab. Nach Einengen des Benzols auf 25 ml fielen

im Eisschrank farblose Nadeln mit einem Schmp. von $110-113^{\circ}$
(Lit. ³⁰⁾ 113°) aus.

Versuche zur Darstellung von 3-Amino-thiophthalsäureanhydrid

2 g (10,3 mMol) 3-Nitro-phthalsäureanhydrid ³¹⁾ wurden in einem Porzellanmörser mit 5 g (42 mMol) kristallisiertem Natriumsulfid verrieben. Das Gemisch verflüssigte sich dabei. Nach ca. 10 Min. wurde es mit 5 ml Wasser verdünnt und in 20 ml 2n Salzsäure filtriert. Das ausfallende Produkt und die Mutterlauge wurden sofort 4 mal mit je 20 ml Äther ausgeschüttelt und die vereinigten Ätherlösungen über Natriumsulfat getrocknet. Diese Lösung enthielt nach dem Dünnschichtchromatogramm mit Benzol/Eisessig 1+1 zwei Substanzen, von denen die eine unter der UV-Lampe als 3-Amino-phthalsäureanhydrid, $R_F \sim 0,64$, identifiziert werden konnte; die andere fluoreszierte unter der UV-Lampe gelb mit $R_F \sim 0,74$. Der Versuch, das Gemisch über die Säulenchromatographie an Aluminiumoxid zu trennen, gelang nicht. Dagegen konnte man ca. 2 ml der ätherischen Lösung auf einer Dünnschichtplatte 20 x 20 cm auf die Startlinie mit einer Blutzuckerpipette auftragen. Man erhielt auf diese Weise zwei gut voneinander getrennte, im UV-Licht blau, $R_F \sim 0,58$, und gelb, $R_F \sim 0,71$, fluoreszierende Linien mit Benzol/Eisessig 85+15, die getrennt samt dem Kieselgel abgekratzt wurden. Mit Äther extrahierte man das Kieselgel-Adsorbat von drei Platten, dunstete den Äther auf ca. 2 ml an der Luft ab und überführte die konzentrierten Lösungen in je ein kleines Reagenzglas. Im Wasserbad wurde der Rest des Äthers abdestilliert, mit den Rückständen führte man je einen L a s s a i g n e -Aufschluß durch und erhielt mit Bleiacetat-Lösung aus dem Rückstand der unter der UV-Lampe gelb fluoreszierenden Zone einen positiven Schwefelnachweis, während die Vergleichsprobe mit der blau fluoreszierenden Sub-

stanz negativ war.

Thioessigsäure-O-methylester ²⁴⁾

31 g (0,756 Mol) destilliertes Acetonitril wurden in einer 200 ml Waschflasche in einer Mischung aus 50 ml Methanol und 30 ml absolutem Äther gelöst. Mit einer Fritte leitete man in schwachem Strom durch konz. Schwefelsäure getrocknetes Chlorwasserstoffgas in die mit Eiswasser gekühlte Lösung. Nach ca. 1/2 Stde. begann ein weißer Niederschlag auszufallen, nach ca. 2 Stdn. brach man das Einleiten ab. Über Nacht ließ man die Lösung im Kühlschrank stehen, dann saugte man das ausgefallene Acetiminomethyläther-hydrochlorid ⁴⁸⁾ ab und wusch 3 mal mit je 20 ml Äther.

Das ausgeschiedene, farblose Produkt wurde in einem 500 ml Scheidetrichter mit 50 ml Äther überschichtet und portionsweise mit insgesamt 150 ml einer kalt gesättigten Kaliumcarbonatlösung versetzt und nach jeder Zugabe geschüttelt. Die ätherische Lösung des Acetiminomethyläthers ⁸⁶⁾ wurde mit Natriumsulfat getrocknet.

Durch die getrocknete, ätherische Lösung wurde in einer Waschflasche in schwachem Strom über Calciumchlorid getrocknetes Schwefelwasserstoffgas geleitet. Nach ca. 3 Stdn. war die Lösung gelb geworden und wies einen eigenartigen Geruch auf. Der Äther wurde abdestilliert. Es blieb Thioessigsäure-O-methylester als ein gelbes Öl mit $n_D^{20} = 1,446$ zurück, das an der Luft Nebel bildete ²⁴⁾. (Lit. ²⁴⁾: $n_D^{23} = 1,46062$).

Aus 31 g (0,756 Mol) destilliertem Acetonitril wurde, wie bereits beschrieben, das Acetiminomethyläther-hydrochlorid hergestellt. In die ätherische Suspension des Hydrochlorids wurde in schwachem Strom 3 Stdn. durch gepulvertes Calciumchlorid geleitetes Schwefelwasserstoffgas durch ein Gaseinleitungsrohr mit Gasfritte eingeleitet.

Danach schüttelte man die gelbe Suspension 12 Stdn. auf einer Schüttelmaschine. Nach Absaugen des Niederschlages wurde die ätherische Lösung auf ca. 20 ml eingengt und mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Eindampfen i. Vak. hinterblieb ein gelbes Öl, dessen IR-Spektrum eine starke Carbonyl-Esterbande bei $5,95\mu$, eine weitere mittelstarke Bande bei $7,15\mu$ aufwies, welche wohl der Gruppierung $\text{CH}_3\text{-C}$ zuzuordnen ist.⁸⁷⁾

Versuche zur Bildung von 4-[Thionaphthenyl-(2'-1', 1'-dioxid)]-thiobenzoessäure-O-äthylester

0,5 g (1,87 mMol) 2-(4'-Cyano-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (VIIId) wurden in 10 ml über Calciumchlorid getrocknetem Nitrobenzol gelöst und zu einer Mischung aus 20 ml über Calciumchlorid getrocknetem Chloroform und 5 ml absolutem Alkohol in einer Waschflasche gegeben. Man leitete 2 Std. lang über konz. Schwefelsäure getrocknetes Chlorwasserstoffgas durch ein Gaseinleitungsrohr mit Glasfritte in anfangs kräftigem, gegen Ende mäßigem Strom ein. Über Nacht ließ man unter Feuchtigkeitsausschluß im Kühlschrank stehen, dabei schieden sich 0,43 g (87 % d. Th.) eines hellgelben Produktes ab, das abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und bei 80° im Trockenschrank getrocknet wurde. Das Iminoäthyläther-hydrochlorid schmolz bei $268\text{--}270^\circ$. 81,8 mg Substanz wurden in 40 ml Wasser suspendiert und mit 2n Salpetersäure angesäuert. Mit n/10 Silbernitratlösung wurde titriert.

81,8 mg Substanz: 2,35 ml n/10 AgNO_3 .

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{ClNO}_3$ (317,78) Ber.: Cl = 11,15 %
Gef.: Cl = 10,17 %

0,2 g (0,63 mMol) Iminoäthyläther-hydrochlorid wurden in einer

Waschflasche mit 50 ml absolutem Äther suspendiert. Man leitete 4 Stdn. lang durch gepulvertes Calciumchlorid getrocknetes Schwefelwasserstoffgas durch ein Gaseinleitungsrohr mit Glasfritte in schwachem Strom ein. Über Nacht wurde geschüttelt, dabei bildete sich eine gelbe Lösung. Der Äther wurde i. Vak. abdestilliert. Es blieb eine braune, wachsartige Substanz mit einem widerlichen Geruch zurück. Dessen IR-Spektrum wies neben einer mittelstarken Carbonyl-Esterbande bei $5,83\mu$, welche Beimengungen von VII e oder VII i anzeigte, eine weitere mittelstarke Bande bei $7,26\mu$ auf, sowie eine sehr starke Bande für NH bei $3,3\mu$, während die charakteristische Bande für $C\equiv N$ bei $4,4\mu$ fehlte.

3.) Cyclische Hydrazide

5. 7-Diphenyl-1. 4-dioxo-1. 2. 3. 4-tetrahydro-furo [3. 4-d]pyridazin⁴⁰⁾

a) Aus dem Anhydrid: 2 g (7,3 mMol) 2. 5-Diphenyl-furan-dicarbonsäure-(3. 4) -anhydrid³⁹⁾ wurden mit 40 ml Hydrazin 4 Stdn. über einem Bunsenbrenner unter Rückflußkühlung gekocht; vom Ungelösten wurde noch heiß abfiltriert und zum Kristallisieren beiseitegestellt. Der um 350° unter Bläseln sich zersetzende Niederschlag wurde abgesaugt, mit 10 ml 2n Ammoniak-Lösung gelöst und mit 20 ml 2n Bariumchlorid-Lösung versetzt. Nach 3 Stdn. wurde das Bariumsalz abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und in einer Reibschale mit 2n Essigsäure verrieben. Das freie Hydrazid wurde abgesaugt, bei 80° getrocknet und aus 35 ml Eisessig kristallisiert. Man erhielt feine, grünlichgelbe Nadeln, die sich zwischen $355-360^{\circ}$ zersetzten und 1,2 g (54,5 % d. Th.) wogen. $R_F \sim 0,63$ mit Benzol/Eisessig

8+2, erkenntlich an einer schwachen, blauen Fluoreszenz.

4,341 mg Substanz: 11,30 mg CO₂ ; 1,57 mg H₂O.

C₁₈H₁₂N₂O₃ (304,31)

Ber.: C = 71,05 % H = 3,97 %

Gef.: C = 71,04 % H = 4,05 %

UV-Absorption in Dimethylformamid:

$\tilde{\nu}_{\max} = 28,2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$; $\epsilon = 17,2 \cdot 10^3$.

b) Aus Dicarbonsäure-diäthylester⁴⁰⁾: 50 mg (0,14 mMol)

2.5-Diphenyl-furan-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester wurden mit 2 ml Alkohol und 1 ml Hydrazin 12 Std. auf dem Infrabad unter Rückfluß gekocht. Von Spuren beim Abkühlen ausgefallenen Produktes wurde abfiltriert und i. Vak. zur Trockne eingedampft. Aus 5 ml Eisessig kristallisierte der Rückstand in feinen, gelben Nadeln, welche sich um 355-360° zersetzen. Nach dem Dünnschichtchromatogramm und nach dem Mischschmelzpunkt waren die nach a) und b) erhaltenen Substanzen gleich.

2.5-Bis-(4'-nitro-phenyl)-furan-dicarbonsäure-(3.4)-anhydrid (XXVIII)

3 g (0,011 Mol) 2.5-Diphenyl-furan-dicarbonsäure-(3.4)-anhydrid³⁹⁾ wurden in 150 ml ca. 80° heißer, conc. Schwefelsäure in einem 300 ml Weithals-Erlenmeyerkolben gelöst, auf Raumtemperatur abgekühlt und in Eiswasser vorgekühlt. Danach setzte man den Kolben vorsichtig in einem schalenförmigen Dewar-Gefäß in eine Aceton/Kohlensäure-Mischung und ließ ihn ganz ruhig ca. 10 Min. darin, bevor man die Temperatur kontrollierte, damit nicht durch Rühren mit dem Kältethermometer Kristallisation einsetzte. Bei -50° gab man eine auf -40° gekühlte, zähflüssige Mischung aus 15 ml rauchender Salpetersäure, d=1,51, und 30 ml conc. Schwefelsäure auf einmal hinzu

und rührte mit einem Glasstab kräftig um. Die Temperatur stieg spontan auf ca. -30° an. Sodann nahm man den Kolben aus dem Kühlbad und ließ bei Raumtemperatur im Verlauf von etwa 5 Min. den Kolbeninhalt auf -10° kommen, bevor man vorsichtig in ca. 1 l zerstoßenes Eis einrührte. Das ausgefallene, hellgelbe Produkt wurde bei 3000 U/Min. zentrifugiert, die überstehende Lösung abgegossen, der Bodensatz in 0,2 l Wasser suspendiert und erneut zentrifugiert. Das Rohprodukt wurde über Nacht auf einem Tonteller an der Luft getrocknet, es wog 1,8 g und schmolz um $270-285^{\circ}$. Aus 20 ml Essigsäureanhydrid wurde kristallisiert; man erhielt 1,05 g (25,3 % d. Th.) hellgelber Sternchen, welche bei $290-300^{\circ}$ schmolzen. Eine Analysenprobe wurde einmal aus 6 ml Nitrobenzol mit Zusatz von Kohle und einmal aus Nitrobenzol umkristallisiert. Man erhielt hellgelbe Sternchen vom Schmp. $306-308^{\circ}$. $R_F \sim 0,45$ mit Benzol/Eisessig 80+20, erkenntlich an der Löschung der Fluoreszenz von Natriumfluoreszeinlösung.

UV-Absorption in Dimethylformamid:

$$\tilde{\nu}_{\max} = 24,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}, \quad \epsilon = 21,3 \cdot 10^3; \quad \tilde{\nu}_{\min} = 32,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}, \\ \epsilon = 7,0 \cdot 10^3.$$

4,232 mg Substanz: 8,87 mg CO_2 ; 0,86 mg H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_8$ (380,28)	Ber.:	C = 56,85 %	H = 2,12 %
	Gef.:	C = 57,20 %	H = 2,27 %

Oxydativer Abbau von XXVIII: 0,1 g (0,263 mMol) XXVIII wurden in 2 ml 2n Natronlauge gelöst und in einem 25 ml Spitzkolben mit einer Lösung von 0,5 g Kaliumpermanganat in 10 ml Wasser 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten filtrierte man von dem ausgeschiedenen Braunstein ab und säuerte das Filtrat mit 2n Salzsäure an. Ein hellgelbes Produkt fiel aus, das mit 3 x 10 ml Äther extrahiert wurde. Die vereinigten Ätherlösungen wurden mit

Natriumsulfat getrocknet und dann i. Vak. eingedampft. 60 mg eines hellgelben Produktes blieben zurück, das zwischen 232-238^o schmolz. Ein Gemisch mit 4-Nitrobenzoesäure vom Schmp. 232-238^o schmolz unverändert bei 232-237^o. Eine dünnenschichtchromatographische Identifikation des Produktes mit Benzol/Eisessig 90+10 oder mit Benzol/Eisessig 80+20 oder mit Benzol/Aceton 80+20 war nicht möglich, da in diesen Fließmitteln 2-, 3- und 4-Nitro-benzoesäure den selben R_F-Wert aufwiesen.

Umsetzung von XXVIII mit Hydrazin: 0,6 g (1,6 mMol) XXVIII wurden mit 9 ml Hydrazin 3 Stdn. am Rückfluß gekocht, danach wurde das Hydrazin im Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand mit 15 ml 2n Ammoniak-Lösung gelöst und filtriert. Der Kolben und das Filter wurden 2 mal mit je 5 ml 2n Ammoniak-Lösung nachgespült. Zu der gelben Lösung gab man 10 ml 2n Bariumchlorid-Lösung und ließ das Gemisch über Nacht stehen. Dann saugte man 0,6 g Bariumsalz in braunen Kristallen ab, die mit Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 80^o getrocknet bei 360^o noch nicht zersetzt waren.

54,6 mg dieses getrockneten Bariumsalzes wurden mit 6 ml 50 prozent. Schwefelsäure in einem Kjeldahl-Kolben mineralisiert. Nach 2 1/2 Stdn. hatte man eine farblose Lösung erhalten. Nach dem Abkühlen versetzte man mit 15 ml destilliertem Wasser, dabei bildete sich ein farbloser Niederschlag. Über Nacht ließ man stehen, dann sammelte man das ausgeschiedene Bariumsulfat in einem A₁-Porzellanfiltertiegel und wusch den Niederschlag mit schwefelsäurehaltigem Wasser nach.

Tiegel mit Fällung	18,7600 g
Tiegel ohne Fällung	<u>18,7395 g</u>
Auswaage	20,5 mg.

54,6 mg Substanz: 20,5 mg Bariumsulfat.

4,089 mg Substanz: 8,82 mg CO₂ ; 1,70 mg H₂O.

0,115 mg Rückstand
(beige)

C₃₆H₂₆BaN₈O₆ (804,03) Ber.: Ba = 17,08 % C = 53,78 % H = 3,26 %
Gef.: Ba = 21,63 % C = 58,86 % H = 4,65 %

0,5 g des getrockneten Bariumsalzes wurden in einem Porzellanmörser mit 3 ml 2n Essigsäure verrieben, wobei das Gemisch aufsprudelte, wodurch sich beigemengtes Bariumcarbonat anzeigte. Nach dem Abnutschen und Waschen mit Wasser erhielt man ein braunes, amorphes Produkt, das bei 360° noch nicht zersetzt war. Aus 10 ml Eisessig fällte man um. Über Kaliumhydroxid wurde i. Vak. 3 Tage getrocknet. Das braune Produkt war bei 360° noch nicht zersetzt. R_F[~] 0,71 mit Benzol/Eisessig 1+1, erkenntlich an einer roten Färbung nach dem Besprühen mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd-Lösung⁷⁹⁾.

2,092 mg Substanz: 4,477 mg CO₂ ; 0,770 mg H₂O.

1,197 mg Substanz: 765 Torr / 26°. 0,144 ml N₂.

C₁₈H₁₄N₄O₃ (334,36) Ber.: C = 64,66 % H = 4,23 % N = 16,76 %
Gef.: C = 58,40 % H = 4,12 % N = 13,82 %

Hydrierung von XXVIII: 0,5 g (1,32 mMol) XXVIII wurden in 140 ml Eisessig gelöst und 10 ml Essigsäureanhydrid dazugesetzt. Nach Zugabe von 50 mg Platindioxid wurde in einer Parr-Hydrierapparatur bei ca. 3 atü 1 1/2 Stdn. hydriert; danach wurde kein Wasserstoff mehr aufgenommen. Man filtrierte den Katalysator ab und dampfte das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer i. Vak. ab. Der Rückstand wurde in 10 ml Essigsäureanhydrid aufgenommen. Daraus fiel ein gelb-oranges Produkt aus, das mit Äther gewaschen und bei 80° im Trocken-

schränk getrocknet um 206° unter Zersetzung schmolz. Aus 10 ml Eisessig umgefällt erhielt man 0,2 g (37,8 % d. Th.) Hydrierungsprodukt als gelborange gefärbtes Pulver, das sich zwischen $207-210^{\circ}$ zersetzte. $R_F \sim 0,76$ mit Benzol/Eisessig 6+4, erkenntlich an der hellgrünen Fluoreszenz unter der UV-Lampe.

4,105 mg Substanz: 8,84 mg CO_2 ; 1,23 mg H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$ (404,39)	Ber.:	C = 65,34 %	H = 3,98 %
	Gef.:	C = 58,77 %	H = 3,35 %

0,35 g Hydrierungsprodukt wurden in 50 ml Alkohol suspendiert und mit einer Lösung von 5 ml Hydrazin in 20 ml Alkohol in einem 250 ml Dreihalskolben unter Rühren tropfenweise versetzt. Unter Rühren kochte man 1 1/2 Stdn. auf dem Wasserbad, es trat dabei eine klare Lösung ein. Am Rotationsverdampfer wurde i. Vak. zur Trockne eingedampft. Den Rückstand löste man in 80 ml 2n Ammoniak-Lösung auf, filtrierte und versetzte mit 30 ml 2n Bariumchloridlösung. Das sofort ausfallende, dunkelrote Produkt wurde abgenußt, mit Wasser gewaschen und noch feucht in einem Porzellanmörser mit 5 ml 2n Essigsäure verrieben. Man saugte ab, wusch mit Wasser nach und trocknete bei 80° im Trockenschrank. Aus 25 ml Eisessig löste man um. Man erhielt ein dunkelrotes Produkt, das nach dem Trocknen bei 360° noch nicht zersetzt war. Eine Analysenprobe wurde i. Vak. über Kaliumhydroxid 3 Tage getrocknet. $R_F \sim 0,13$ mit Benzol/Eisessig 80+20, erkenntlich an einem roten Fleck nach dem Besprühen mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd-Lösung ⁷⁹).

4,090 mg Substanz: 7,90 mg CO_2 ; 1,42 mg H_2O ;

0,275 mg Rückstand, grau.

5,407 mg Substanz: (751 Torr / 25°), 0,42 ml N_2 .

Gef.: C = 52,71 % H = 3,89 % N = 8,79 %

4.) Thiazoline

L-[6-Methoxy-benzothiazolyl-(2)]- Δ^2 -thiazolin-(2)-carbonsäure-(4)-methylester (XXIX)

1,0 g (5,26 mMol) 6-Methoxy-2-cyano-benzothiazol ^{27b)} wurden in 60,0 ml mit Stickstoff gesättigtem Methanol gelöst und mit einer Lösung von 1,0 g (9,55 mMol) L-Cystein-hydrochlorid in 15 ml mit Stickstoff gesättigtem Wasser versetzt und unter Stickstoffatmosphäre 10 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. Danach saugte man das ausgefallene, farblose Produkt ab und wusch es mit Äther nach. Man erhielt 1,3 g (67,5 % d. Th.) L-[6-Methoxy-benzothiazolyl-(2)]- Δ^2 -thiazolin-(2)-carbonsäure-(4) mit einem Schmp. von 158-159°. $R_F \sim 0,09$ mit Benzol/Eisessig 95+5.

100 mg (0,273 mMol) der vorstehenden Säure wurden in 10 ml Methanol heiß gelöst und nach dem Abkühlen mit 60 ml ätherischer Diazomethan-Lösung versetzt. Nach 12-stündigem Stehen im Eisschrank wurde das Lösungsmittelgemisch und das überschüssige Diazomethan i. Vak. abgesaugt und der Rückstand aus Methanol kristallisiert. Man erhielt 70 mg (83,3 % d. Th.) feine Nadeln von XXIX mit einem Schmp. von 215-220°. $R_F \sim 0,4$ mit Benzol/Eisessig 95+5, blau fluoreszierend.

1,884 mg Substanz: 3,53 mg CO₂ ; 0,6 mg H₂O.

C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₃ S ₂ (308,38)	Ber.:	C = 50,63 %	H = 3,92 %
	Gef.:	C = 51,13 %	H = 3,57 %

[6-Methoxy-benzothiazolyl-(2)]- Δ^2 -thiazolin-(2) (XXX)

1 g (5,26 mMol) 6-Methoxy-2-cyano-benzothiazol ^{27b)} wurde in 30 ml Alkohol mit 0,55 g (5,26 mMol) Cysteamin · HCl 12 Std. auf dem Infrabad unter Rückfluß gekocht. Dabei schieden sich um die Siedesteinchen herum 0,35 g gelbe Kristalle vom Schmp. 158-160° ab. Beim Erkalten schieden sich aus der gelben Lösung feine, hellgelbe Nadeln ab (0,66 g) vom Schmp. 151-156°, sodaß die Rohausbeute 1,0 g (87,8 % d. Th.) betrug. Aus 150 ml Alkohol wurde kristallisiert; man erhielt 0,55 g vom Schmp. 152-156°.

1,789 mg Substanz: 3,475 mg CO₂ ; 0,702 mg H₂O.

C ₁₁ H ₁₀ N ₂ OS ₂ (218,28)	Ber.:	C = 52,74 %	H = 4,03 %
	Gef.:	C = 53,01 %	H = 4,39 %

Die gleiche Substanz wurde auch unter Stickstoffatmosphäre hergestellt. Dazu wurden 0,1 g (0,526 mMol) 6-Methoxy-2-cyano-benzothiazol ^{27b)} in einem 25 ml Spitzkolben in 8 ml und Stickstoff gesättigtem Methanol heiß gelöst und unter Stickstoffatmosphäre erkalten lassen. Dann gab man 53 mg (0,526 mMol) Cysteamin · HCl in 2 ml mit Stickstoff gesättigtem Wasser dazu und ließ unter Stickstoffatmosphäre 2 Std. stehen. Dabei schieden sich feine, farblose Nadeln ab, die zwischen 143-155° schmolzen und im Dünnschichtchromatogramm mit der oben beschriebenen Substanz identisch waren. R_F $\sim$ 0,43 mit Benzol/Eisessig 95+5, blau fluoreszierend.

Nacharbeitung der Synthese des Luciferins

Nach den Angaben der vorläufigen Mitteilung ^{27a)} wurde eine Synthese des Luciferins ausgeführt, bevor die ausführliche Mitteilung ^{27b)} erschien. Bei den einzelnen Reaktionsschritten wurden die folgenden Ergebnisse erhalten:

p-Anisidin $\longrightarrow$ $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ [0,6 Mol Ansatz: Schmp. 106-108°, Ausbeute 41 % d. Th. aus Wasser in kleinen Portionen (Lit. ^{27b)} 0,18 Mol Ansatz: Schmp. 107-109°, Ausbeute 58 % d. Th.)] $\longrightarrow$ $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CS}-\text{COOH}$ (0,23 Mol Ansatz: Schmp. 134-138°, Ausbeute 53 % d. Th. aus Benzol) $\longrightarrow$ 6-Methoxy-benzthiazol-carbonsäure-(2) [0,1 Mol Ansatz: Schmp. 109-112°, Ausbeute 91 % d. Th. gefällt (Lit. ^{27b)} Schmp. 105-108°)] $\longrightarrow$ 6-Methoxy-benzthiazol-carbonsäure-(2)-methylester [0,07 Mol Ansatz: Schmp. 143-143,5°, Ausbeute 55 % d. Th. aus Methanol (Lit. ^{27b)} 0,07 Mol Ansatz: Schmp. 140-142°, Ausbeute 40 % d. Th. aus Methanol)] $\longrightarrow$ 6-Methoxy-benzthiazol-carbonsäure-(2)-amid [0,09 Mol Ansatz: Schmp. 253-259°, Ausbeute 94 % d. Th. (0,036 Mol Ansatz: Schmp. 258-260° aus Pyridin und aus Eisessig, Ausbeute 100 % d. Th.)] $\longrightarrow$ 6-Methoxy-2-cyano-benzthiazol [0,035 Mol Ansatz: Schmp. 125-128°, Ausbeute 86 % d. Th. aus Cyclohexan (Lit. ^{27b)} 0,03 Mol Ansatz: Schmp. 129-131°, Ausbeute 56 % d. Th. chromatographiert, aus Isoocton)] $\longrightarrow$ 6-Hydroxy-2-cyano-benzthiazol [0,0036 Mol Ansatz: Schmp. 185-190°, Ausbeute 44 % d. Th. aus Chlorbenzol (Lit. ^{27b)} 0,0115 Mol Ansatz: Schmp. 212-215°, chromatographiert, aus Äthanol, Rohausbeute 62 % d. Th.)] $\longrightarrow$ L-Luciferin oder D-Luciferin [0,59 mMol Ansatz: Schmp. 189-190,5° (Zers.), Ausbeute 61 % d. Th., ausgefallen, UV-Absorption wie Lit. ^{27b)} (Lit. ^{27b)}: 1,51 mMol Ansatz: Schmp. 189,5-190° (Zers.), Ausbeute 50 % d. Th. aus Methanol)] .

5.) Lumineszenz-Versuche

Biolumineszenz-Versuche mit D-Luciferin.

Zur Herstellung einer rohen Enzymlösung ³³⁾ wurden 0,1 g des käuflichen mit Aceton behandelten Pulvers der Firefly-tails von *Photinus pyralis* ⁺⁾ in einem Porzellanmörser mit 2 ml destilliertem Wasser 3 mal je 6 Min. verrieben und nach jedem Mal 10 Min. im Kühlschrank aufbewahrt. Anschließend wurde mit n/10 Natronlauge auf einen $p_H - 7,7 \pm 0,2$ (Lyphan-Papier) eingestellt und die Verreibung bei 3000 U/min bei Raumtemperatur zentrifugiert. Die überstehende, gelbbraune Lösung wurde abgossen und der Rückstand erneut mit 2 ml destilliertem Wasser 3 mal wie oben beschrieben extrahiert. Nach dem Zentrifugieren wurden beide Lösungen vereinigt. Diese rohen Enzymlösungen konnten tiefgefroren aufbewahrt werden. Für die in der Tabelle 1 aufgeführten Versuche wurden in einem verdunkelten Raum in Reagenzgläsern von 10 cm Länge und 1 cm Durchmesser die Pufferlösungen mit der Enzymlösung gemischt und dann die ATP-Lösung zugetropft. Dabei trat die Lichtreaktion ein. Gab man zu dieser Mischung kristallisiertes D-Luciferin, so leuchtete die Lösung merklich stärker auf.

⁺⁾ Hersteller: Schwarz Bioresearch, Inc., Orangeburg, N. Y.,
U. S. A.

Tabelle 1 Biolumineszenz mit D-Luciferin
und rohen Luciferase-Lösungen

Der Glycyl-glycin-Puffer enthielt 165 mg (1,25 mMol) Glycyl-glycin und 246 mg (1 mMol) $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 40 ml Wasser und 10 ml 1M Natriumacetat-Lösung und war mit 2N Natronlauge auf p_H 7,5 eingestellt (Lyphan-Papier). - Der Arsenat-Puffer enthielt 4,25 mg (10 mMol) $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ und 1 g (5 mMol) $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 50 ml Wasser und war mit 1N Salzsäure auf p_H - 7,4 (Lyphan-Papier) gebracht, mit Wasser wurde die Lösung auf 100 ml gebracht. - Die ATP-Lösung enthielt 1 % ATP $\text{Na}_2\text{H}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

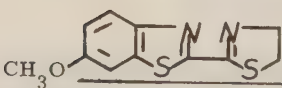
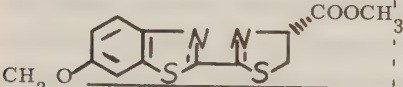
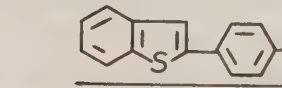
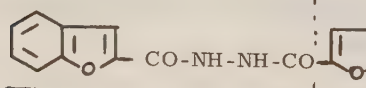
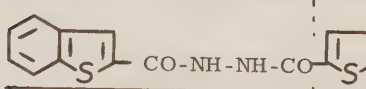
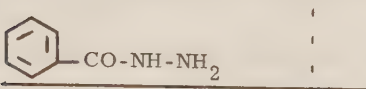
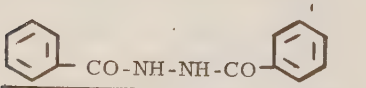
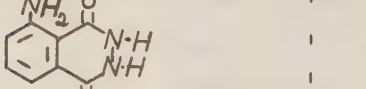
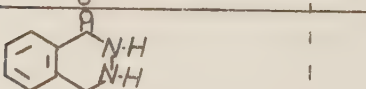
Ansatz Nr.	1	2	3	4	5
Glycyl-glycin-Puffer ml	2,1	-	-	-	-
Arsenat-Puffer ml	-	2,1	2,1	2,1	2,1
Enzymlösung ml	0,1	0,1	0,1	0,4	0,4
ATP-Lösung ml	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
D-Luciferin mg	-	-	2	-	2

Biolumineszenz:

- Zu Ansatz 1 : Sehr schwaches, farbloses Glimmen.
- Zu Ansatz 2 : Sehr schwaches, farbloses Glimmen.
- Zu Ansatz 3 : Deutlich stärkeres, farbloses Glimmen als bei Ansatz 1 und 2.
- Zu Ansatz 4 : Stärkeres Glimmen als bei Ansatz 1 und 2, nicht so stark wie bei Ansatz 3, dafür aber länger anhaltend als dieser.
- Zu Ansatz 5 : Glimmen wie bei Ansatz 2 aber ca. 10 Min. anhaltend.

Chemilumineszenz - Versuche

Für die in Tabelle 2 aufgeführten Versuche wurden jeweils ca. 5-10 mg der zu untersuchenden Substanz in einem Reagenzglas von 10 cm Länge und 1 cm Durchmesser in ca. 3 ml Dimethylsulfoxid gelöst und mit 2 Tropfen einer 2n Natronlauge alkalisch gemacht. Beim Zugeben von ca. 0,5 - 1 ml eines kurz vorher bereiteten Oxydationsgemisches, bestehend aus dem Gemisch der Lösung von ca. 0,5 g Kaliumhexacyanoferrat (III) in 10 ml destilliertem Wasser und 5 ml 30 prozent. Wasserstoffsuperoxidlösung trat unterschiedlich intensive und farbige Lichtentwicklung ein, welche in einem dunklen Raum mit unbewaffnetem Auge beobachtet wurde. Im Blindversuch war auch ohne Substanzzugabe eine deutliche, wenn auch schwache Lumineszenz zu beobachten, welche auf die Zersetzung des Wasserstoffperoxids in alkalischer Lösung zurückzuführen war, und welche gelegentlich durch beigefügte Substanzen gelöscht wurde.

Substanz	No.	Lit.	Lumineszenz
	XXX		-
	XXIX		-
	VIII		-
	VIh		-
	VIk		-
	3e)		+
	3e)		-
	88)		-
	88)		-
	77)		+++++ intensiv hellblau leuchtend
	7)		+ hellblau

O=C1C(=O)N(C2=CC=CC=C2)C3=CC=CC=C3O1

Versuche mit festem Natriumhydroxid und basischem Aluminiumoxid

Man löste ca. 5-10 mg Substanz in ca. 3 ml Dimethylsulfoxid. Mischte man diese Lösung mit ca. 0,5 - 1 ml eines kurz vorher bereiteten Gemisches der Lösung von ca. 0,5 g Kaliumhexacyanoferrat (III) in 10 ml destilliertem Wasser und 5 ml 30 prozent. Wasserstoffsuperoxidlösung, so trat beim Zugabe von festem Natriumhydroxid an dessen Oberfläche eine deutliche Leuchtreaktion ein, die länger andauerte als die in Tabelle 2 beschriebene. Unter diesen Versuchsbedingungen beobachtete man noch eine Lumineszenz mit dem auf S. 92 beschriebenen, wachstümlichen Umsetzungsprodukt von VIIId, während unter den Bedingungen der Tabelle 2 kein Leuchten eintrat.

Ca. 60 mg Luminol wurden in 2 ml Dimethylsulfoxid gelöst und auf eine Chromatographie-Säule von 1 cm Durchmesser gegeben, die ca. 5 cm hoch mit Aluminiumoxid WOELM, basisch (Kationotrop), Akt. Stufe I zur Chromatographie gefüllt war. Als das Aluminiumoxid die Lösung aufgesaugt hatte, gab man 1 ml des Oxydationsgemisches der Tabelle 2 zu. Man konnte keine Lichtentwicklung an der Mischungszone feststellen.

Chemilumineszenzversuche mit organischen Peroxiden in nicht-wässrigen Lösungen

Für die Versuche in Tabelle 3 diente die optimale Lumineszenz in wässriger Lösung als Vorbild ⁴⁴⁾. In Reagenzgläsern von 10 cm Länge und 1 cm Durchmesser tropfte man zu etwa 2 ccm der Luminollösung zwei Tropfen der jeweils frisch bereiteten Häminlösung und letztlich etwa 5 Tropfen der Oxydationslösung. Diese Lösungen für die verschiedenen Versuchsreihen waren folgendermaßen zusammengesetzt:

- A) Luminollösung (8×10^{-3} molar), 100 mg in 70 ml 0,03 n Natronlauge; Häminlösung etwa 1,3 mg in 50 ml 0,01 n Natronlauge.
- B) Luminollösung, 100 mg Luminol in 70 ml einer 0,03 n Lösung von NaOH in Glykolmonomethyläther; Häminlösung, 50 mg gepulvertes NaOH lösten sich in 125 ml heißem Glykolmonomethyläther, wozu etwa 4 mg Hämin kamen.
- C) Luminollösung, 100 mg Luminol in 70 ml einer 0,03 n Lösung von NaOH in n-Butanol; Häminlösung, 50 mg gepulvertes NaOH lösten sich in 125 ml heißem n-Butanol, wozu etwa 4 mg Hämin kamen.

Tabelle 3. Chemilumineszenz mit Luminol und organischen Peroxiden ^{+) in nichtwäßrigen Lösungsmitteln}

Oxydationslösung	A	B Lösungsmittel	C
	Wasser	Glykolmonomethyläther	n-Butanol
1) Wasserstoffperoxid 3 %	hellblaues, intensives Leuchten	hellblaues, schwaches Leuchten	hellblaues, intensives Leuchten
2) tert.-Butylhydroperoxid 75%	"	hellblaues, sehr schwaches Leuchten	"
3) Di-tert.-Butylperoxid	"	hellblaues, intensives Leuchten	"
4) Cumolhydroperoxid 70 %	"	"	hellblaues, schwaches Leuchten
5) Methyläthylketonperoxid 40 % in Weichmacher	"	"	hellblaues, intensives Leuchten

Drei Proben der Lösung A wurden nebeneinander gleichzeitig mit den Oxydationslösungen 1), 3) und 5) versetzt. Es trat dabei kein mit dem Auge wahrnehmbarer Intensitätsunterschied der Lumineszenz auf.

+) Den Elektrochemischen Werken München AG, Höllriegelskreuth bei München, danke ich für die Peroxide.

Ca. 10 mg des Umsetzungsproduktes von XXVIII mit Hydrazin wurden in 5 ml Dimethylsulfoxid gelöst und mit 2 ml einer Lösung von 0,2 g Natrium in 20 ml Methanol versetzt. Beim Zutropfen von ca. 1 ml der Häminlösung B trat ein intensives, grünes Leuchten ein.

Mit dem Umsetzungsprodukt von 3-Nitro-phthalsäureanhydrid und Na_2S , sowie mit Thiophthalsäureanhydrid, sowie mit III konnte in Eisessig und 40 prozent. Peressigsäure^{+) im Dunklen keinerlei Leuchten wahrgenommen werden.}

Versuche zur Fluoreszenzanregung durch Chemilumineszenz-Licht

Das Chemilumineszenz-Gemisch A wurde mit einer Lösung von ca. 2 mg XXVII in 1 ml n-Butanol überschichtet und mit 3 prozent. Wasserstoffperoxid zur Aussendung von Licht oxydiert. Die überschichtete Lösung fluoreszierte deutlich rot dabei. Das Chemilumineszenzmaximum³⁵⁾ des Luminols liegt bei 457 m μ , das UV-Absorptionsmaximum von XXVII liegt bei 420 m μ . Das Chemilumineszenz-Gemisch C wurde mit der Lösung von XXVII in n-Butanol gemischt und durch tert. -Butylhydroperoxid 75% oxydiert. Die auftretende Lichtemission war deutlich schwächer als im Versuch ohne XXVII und wies anfangs einen rötlichen Schimmer auf.

+) siehe Fußnote Seite 108.

Oxylumineszenzversuche mit Thioessigsäure-O-methylester

Man adaptierte die Augen 3 Min. lang in einem total dunklen Raum. Danach pipettierte man ungefähr 3 ml der ätherischen Lösung des Thioessigsäure-O-methylesters, $n_D^{20} = 1,446$, in eine Petrischale, die man mit der Hand anwärmte. Nach einigen Minuten trat ein ganz schwaches Glimmen auf, das sehr schnell wieder verlösch.

Diese Reaktionsbedingungen wurden variiert dadurch, daß man in einen 1 l Erlenmeyerkolben 5 Tropfen einer 40 prozent. Peressigsäure gab und nach dem Adaptieren der Augen 3 Tropfen der ätherischen Lösung des Thioessigsäure-O-methylesters hinzufügte. Es trat wiederum nur ganz schwaches Glimmen auf, ebenso wie mit den weiteren organischen Peroxiden der Tabelle 3.

ooOoo

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) C.G. Bell, F.N. Hayes, Liquid Scintillation Counting, Pergamon Press (London, New York, Los Angeles 1958).
K. Kallmann und M. Furst, S. 3-38.
- 2) D.G. Ott, F.N. Hayes, V.N. Kerr und R.W. Benz, Science 123, 1071 (1956).
- 3) a) R. Rößler, Dissertation Erlangen 1959.
b) H. Stork, " " 1960.
c) P. Nickel, " " 1961.
d) E. Hieke, " " 1961.
e) R. Biebl, " " 1962.
- 4) H. Ulrich, " " 1952.
- 5) O. Dann, H. Ulrich und E.F. Möller, Z.Naturforsch. 7b, 344 (1952).
- 6) S. Gabriel, Ber.dtsch.chem.Ges. 41, 1133 (1908).
- 7) Th. Curtius und E. Davidis, J.prakt.Chem. 54, 81 (1896).
- 8) CIBA AG, Basel, D.B.P. 1027 675 v. 10.4.1958.
Erf. A.E. Siegrist und F. Ackermann.
- 9) J. Sauer, R. Huisgen und H.J. Sturm, Tetrahedron 11, 241-251 (1960), ref. C.A. 55, 10421a (1961).
- 10) C. Paal, Ber.dtsch.chem.Ges. 17, 2760 (1884).
- 11) a) F.N. Hayes, D.G. Ott, V.N. Kerr und B.R. Gogers, Nucleonics 13, 38 (1955).
b) F.N. Hayes, B.S. Roger und D.G. Ott, J.Amer.chem.Soc. 77, 1850-1852 (1955).
- 12) Th. Curtius und R. Leimbach, J.prakt.Chem. [2] 65, 24, 26 (1902).

- 13) CIBA AG, Basel, D.B.P. 1094 754 v. 15.12.1960,
Erf. A.E. Siegrist.
- 14) O. Dann und P. Nickel, Liebigs Ann.Chem. 667,
101-106 (1963).
- 15) R. Kuhn und H.J. Haas, Angew.Chem. 67, 785 (1955).
- 16) L. Horner, E.H. Winkelmann, Angew.Chem.
71, 349 (1959).
- 17) U. Schöllkopf, Angew. Chem. 71, 260 (1959).
- 18) E. Müller, Houben-Weyl, Thieme Verlag, Stuttgart 1955,
Bd.III, Teil 2, S.960.
- 19) a) K. Ziegler, Angew.Chem. 61, 168 (1949);
b) K. Ziegler, W. Deparade und H. Kühlhorn,
Liebigs Ann.Chem. 567, 151 (1950).
- 20) D.A. Shirley und M.J. Danzig, J.Amer.chem.Soc.
74, 2935 (1952).
- 21) F.F. Blicke und D.G. Sheets, J.Amer.chem.Soc.
71, 2856 (1949).
- 22) J. Attenburrow, A.F.B. Cameron, J.H. Chapman,
R.M. Evans, B.A. Herns, A.B.A. Jansen
und T. Walker, J.chem.Soc. (London) 1952, 1094-1111.
- 23) J. Eggert, Lehrbuch der physikalischen Chemie, 8. Auflage,
S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1960.
- 24) M.M. Delépine, Bull.Soc.Chim.France [4] 31, 762 (1922).
- 25) H.H. Seliger und W.D. McElroy, Science, Washington,
New Series 138, 683-685 (1962).
- 26) H.D.K. Drew, Trans.Faraday Soc. 35, 207 (1939).
- 27) a) E.H. White, O. Zafirio, H.H. Kägi und
J.H.M. Hill, J.Amer.chem.Soc. 86, 940 (1964).

- b) E.H. White und M.M. Bursey,
J. Amer. chem. Soc. 86, 941 (1964).
- 28) C.N. Zellner und G. Dougherty,
J. Amer. chem. Soc. 59, 2580 (1937).
- 29) J. Kroh und J. Luszczewski, Roczniki Chem.
30, 637-639 (1956); ref. C.A. 51, 89a (1957).
- 30) A. Reissert und H. Holle, Ber. dtsch. chem. Ges.
44, 3029 (1911).
- 31) Org. Syntheses, Coll. Vol. I, 410 (1948), Wiley Sons, Inc., New York.
- 32) R. Kitamura, J. pharmac. Soc. Japan 54, 1.-7. Jan. 1934;
ref. C. 1934 I 3345.
- 33) H.U. Bergmeyer, Methoden der Enzymatischen Analyse,
Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße, 1962, S. 572.
- 34) Die Zeit 12, 56 (1965) vom 19.3.65.
- 35) H.O. Albrecht, Z. physik. Chem. 136, 321 (1928).
- 36) W. Ried und H. Bode, Chem. Ber. 89, 708 (1956).
- 37) R.G. Baker, K. Ward jun. und J.W. Green,
J. chem. Soc. (London) 1964, 3475.
- 38) R. Wegler, J. prakt. Chem. (NF) 148, 135-160 (1937).
- 39) A. Bayer und W.H. Perkin (jun.),
Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 62 (1884).
- 40) R. Seka und H. Preissecker, Mh. Chem. 57, 71 (1931).
- 41) E. Felder, S. Maffei, S. Pietra und D. Pitré,
Helv. chim. Acta 43, 888 (1960).
- 42) H.D.K. Drew und F.H. Pearman, J. chem. Soc. (London)
1937, 586.
- 43) Th. Curtius und A. Hoesch, J. prakt. Chem. 76, 301 (1907).

- 44) K.D. Gundermann und M. Drawert, Chem. Ber. 95, 2018 (1962).
- 44a) K.D. Gundermann, W. Horstmann, Angew. Chem. 76, 686 (1964).
- 44b) K.D. Gundermann, W. Horstmann und G. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 684, 127 (1965).
- 45) B.E. Cross und H.D.K. Drew, J. chem. Soc. (London) 1949, 1532-1535.
- 46) H.D.K. Drew und R.F. Garwood, J. chem. Soc. (London) 1939, 836-837.
- 47) H. Stork, Chem. Ztg. 85, 467-498 (1961).
- 48) K. Gleu und W. Petsch, Angew. Chem. 48, 57 (1935).
- 49) B. Radziszewski, Ber. dtsch. chem. Ges. 10, 70 (1877).
- 50) E.H. Chandross und F.J. Sonntag, J. Amer. chem. Soc. 86, 3179 (1964).
- 50a) L. Horner und H. Güsten, Liebigs Ann. Chem. 652, 99 (1962).
- 50b) R. Gerdil und E.A.C. Lucken, Helv. chim. Acta 44, 1966 (1961).
- 51) K.S.V. Santhanam und A.J. Bard, J. Amer. chem. Soc. 87, 139 (1965).
- 52) H.D.K. Drew und R.F. Garwood, J. chem. Soc. (London) 1938, 791.
- 53) E. Lippert, W. Nägele, J. Seibold-Blankenstein, U. Staiger und W. Voss, Z. analyt. Chem. 170, 1 (1959).
- 54) H. Burgert und G. Harnest, J. Amer. chem. Soc. 65, 2382 (1943).

- 55) E. B a u m, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 2951 (1904).
- 56) G. S c h m i d t, Mikrochim. Acta 1959, 406.
- 57) a) C. P a a l, Ber. dtsch. chem. Ges. 16, 2868 (1883).
b) C. P a a l, Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 314 (1884).
- 58) L. K n o r r, Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 2866 (1884).
- 59) E. H i e k e, Laborjournal 98, (1961).
- 60) E. H i e k e, Dissertation Erlangen, 1961.
- 61) Landolt-Börnstein, Physik. Chem. Tabellen, 5. Aufl. III, Erg. Bd., 1. Teil, S. 627.
- 62) Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, IV. Auflage, Berlin 1925, 7, 283.
- 63) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band II, 4. Auflage, 1953, S. 448.
- 64) S. J. A n g y a l, Org. React. VIII, Capt. 4, S. 197.
- 65) R. L. L e t z i n g e r und J. D. J a m s o n, J. Amer. chem. Soc. 83, 193 (1961).
- 66) M. V o l l a t h, Zulassungsarbeit in Chemie (1962).
- 67) Org. Syntheses, Vol. 43, 80; John Wiley & Sons, Inc., New York.
- 68) D. E. P e a r s o n, H. W. P o p e, W. W. H a r g r o v e und W. E. S t a m p e r, J. Org. Chem. 23, 1412 (1958).
- 69) Org. Syntheses, Coll. Vol. I, 109; John Wiley & Sons, Inc., New York.
- 70) J. R. S a m p e y, F. S. F a w c e t t, B. A. M o r e h e a d, J. Amer. chem. Soc. 62, 1829 (1940).
- 71) F. G. B o r d w e l l, F. R o s s und J. W e i n s t o c k, J. Amer. chem. Soc. 82, 2880 (1960).
- 72) F. F. B l i c k e und D. G. S h e e t s, J. Amer. chem. Soc. 71, 2856 (1949).

- 73) Münzel, Büchi, Schultz, Galenisches Praktikum, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m.b.H., Stuttgart 1959, S. 234.
- 74) P.F. Bruins, J.Amer.chem.Soc. 51, 1271 (1929).
- 75) W. Schultze, Liebigs Ann.Chem. 359, 142-143 (1908).
- 76) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd.II, 4.Auflage, 1953, S.232.
- 77) Th. Curtius und A. Semper, Ber.dtsch.chem.Ges. 46, 1162 (1913).
- 78) J. Fernandez - Bolanõs, W.G. Overend, A. Sykes, J.C. Tatlow und E.H. Wiseman, J.chem.Soc. (London) 1960, 408.
- 79) G. Pastriska, H.J. Petrowitz, Chem.Ztg. 88, 311 (1964).
- 80) Org.Syntheses, Coll.Vol.II, 459; John Wiley & Sons, Inc., New York.
- 81) M. T. Bogert und R.R. Renshaw, J.Amer.chem.Soc. 30, 1135-1140 (1908).
- 82) M.T. Bogert und F.L. Jonard, J.Amer.chem.Soc. 31, 488 (1909).
- 83) M. Freund und K. Fleischer, Liebigs Ann.Chem. 402, 68 (1913).
- 84) W. Baker, J.chem.Soc. (London) 1934, 1413.
- 85) P.T. Shah, J.Amer.chem.Soc. 50, 516 (1928).
- 86) A. Pinner, Die Iminoäther und ihre Derivate, Verlag R. Oppenheimer, Berlin, 1892, S. 27.
- 87) R. Mecke und H. Spiesecke, Chem.Ber. 89, 1115 (1956).
- 88) Th. Curtius, J.prakt.Chem. [2] 50, 278-281 (1894).
- 89) P. Hemmerich und S. Fallab, Helv.chim.Acta 41, 498-513 (1958).
- 90) Organic Electronic Spectral Data, Vol.I (1946-1952), Interscience Publishers, Inc., New York.

Lebenslauf

Am 30. Oktober 1934 wurde ich, Klaus Steiner, als erstes von vier Kindern des Bergmanns Erwin Steiner und seiner Ehefrau Erika, geb. Emmrich, in Hermsdorf, Kreis Waldenburg in Niederschlesien, geboren. 1939 übersiedelten wir nach Flachstöckheim bei Salzgitter, wo ich 1941 in die Volksschule eintrat. Im selben Jahr verzogen wir nach Salzgitter-Bad. Bis 1945 besuchte ich dort die Volksschule. Infolge der Kriegswirren trat ich erst Ostern 1946 in die Oberschule für Jungen in Salzgitter-Bad ein. Ostern 1950 verzogen wir nach Herbede/Ruhr, so daß ich bis zur Reifeprüfung im Februar 1955 das Städtische Gymnasium in Witten/Ruhr besuchte. Meine zweijährige Lehrzeit als Apothekerpraktikant absolvierte ich in der Germania-Apotheke in Witten/Ruhr und legte im März 1957 in Arnsberg/Westf. das Pharmazeutische Vorexamen ab. Im Sommersemester 1957 begann ich das Studium der Pharmazie an der Universität Erlangen. Im Wintersemester 1958/59 war ich zu einem Studienaufenthalt in Indien beurlaubt, im Wintersemester 1959/60 studierte ich in Innsbruck. Im Frühjahr 1961 legte ich in Erlangen das Pharmazeutische Staatsexamen ab. Nach einhalbjähriger Kandidatenzeit in der Marien-Apotheke in Untergrüne im Sauerland und einem weiteren Studiensemester an der Universität Erlangen-Nürnberg arbeitete ich seit April 1962 als Doktorand und wissenschaftliche Hilfskraft im Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg unter Herrn Professor Dr. O. D a n n. Ab 15. März 1963 bin ich mit der Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle betraut.

Fotodruck

- W. Hogl, Erlangen, Brüxer Straße 9, (Nähe Röthelheimbad) Telefon 1636 [15336] -